

THESE

présentée à la

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE D'INGENIEUR DOCTEUR

par

JOELLE OVARLEZ-FOURRIER

sous la direction de Monsieur Le Professeur MOREL

SUJET DE LA THESE : "Etalonnage absolu et dérive au cours du temps des
capteurs hygrométriques".

Soutenue le **09 MARS 1971** 1971, devant la commission d'examen

Monsieur BRICARD	:	Président
Monsieur FACY	:	Examineurs
Monsieur MOREL	:	

THESE

présentée à la

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE D'INGENIEUR DOCTEUR

par

JOELLE OVARLEZ-FOURRIER

sous la direction de Monsieur Le Professeur MOREL

SUJET DE LA THESE : "Etalonnage absolu et dérive au cours du temps des
capteurs hygrométriques".

Soutenue le **09 MARS 1971** 1971, devant la commission d'examen

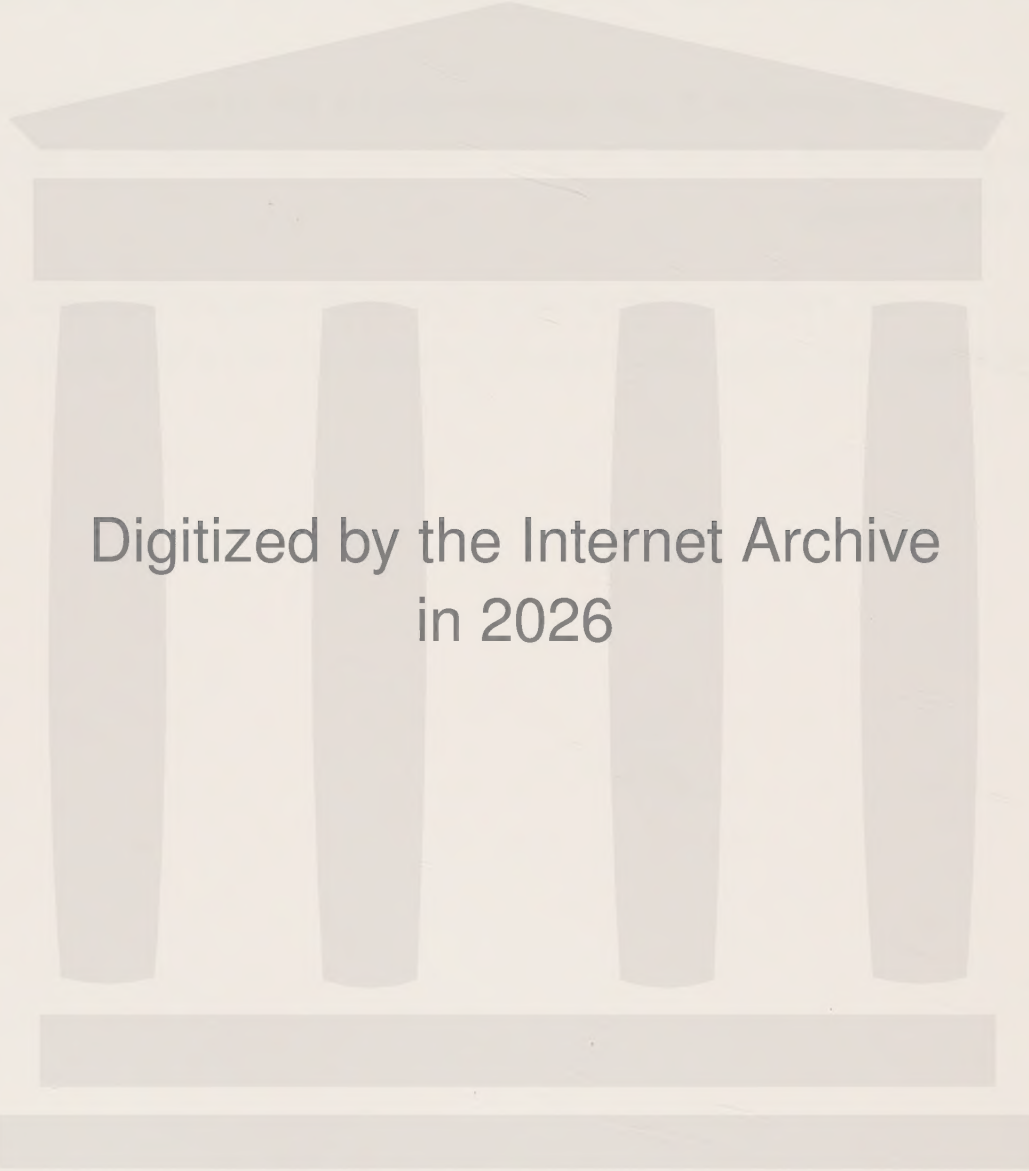
Monsieur BRICARD	:	Président
Monsieur FACY	:	Examineurs
Monsieur MOREL	:	



Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur
Le Professeur MOREL, qui m'a fourni l'idée de cette thèse.

J'associe à ces remerciements Monsieur ORINE, pour
la part qu'il a prise dans la réalisation pratique du système
d'étalonnage.

Je remercie Messieurs Les Professeurs BRICARD et
FACY qui ont bien voulu faire partie du jury de cette thèse.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556014_0012

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

I - SYSTEME D'ETALONNAGE

1.1	<u>Discussion des procédures</u>	p.1
1.2	<u>Estimation des erreurs d'étalonnage</u>	p.2
1.3	<u>Système réalisé en laboratoire</u>	p.4
1.3.1	Choix des thermostats	p.5
1.3.2	Technologie du circuit d'air	p.6
	- matériaux	
	- enceintes	
	- tubes de liaison	
	- pompe à circulation	
1.3.3	Hygromètre de contrôle	p.8
1.4	<u>Performances</u>	p.9
1.4.1	Mesure de température et précision obtenue en contrôle d'humidité	p.9
1.4.2	Temps de réponse du dispositif	p.16

TABLEAUX : I - II - III

Figures 1 à 14

II - ESSAIS DE CAPTEURS D'HUMIDITE

2.1	<u>L'adsorption</u>	p.19
2.2	<u>Hygristors</u>	p.20
2.3	<u>Méthode de micropesée par quartz</u>	p.21
	- répartition de la couche adsorbante	
	- épaisseur optimale	

.../...

- orientation de cristal
- choix de fréquence
- vieillissement
- influence de la pression
- influence de la vapeur d'eau sur un quartz standard

<u>Essais d'adsorbants</u>	p.25
2.3.1 Gel de silice	p.25
2.3.2 Quartz Dupont de Neumours	p.26
2.3.3 Oxyde d'aluminium	p.28
2.3.4 Essais d'activation par traitement à l'autoclave	p.32

CONCLUSION	p.34
------------	------

Figures 15 à 32

ANNEXE

Bibliographie

INTRODUCTION

Le Laboratoire de Météorologie Dynamique du C.N.R.S. (1) a été associé à la conception et au développement du projet d'expérience météorologique EOLE du C.N.E.S. consistant à suivre et interroger au moyen d'un satellite un réseau de ballons plafonnants flottant à une altitude sensiblement constante. Dans le cadre de ce projet, le laboratoire a été amené à mettre au point et vérifier des capteurs météorologiques appropriés à ce nouveau type de sonde. Le présent travail est un rapport sur le développement d'un capteur hygrométrique pour ces sondes horizontales.

Au contraire des sondes météorologiques conventionnelles (radiosondes), les ballons plafonnants suivent pratiquement le mouvement horizontal des masses d'air, de sorte que les capteurs qu'ils portent ne sont pas soumis à une vive ventilation. En outre, ces sondes sont par nature destinées à fonctionner pendant une très longue durée, plusieurs mois voire plusieurs années : un engin de ce type, lancé en 1969, est encore en vol aujourd'hui après plus de 600 jours de fonctionnement.

La définition d'un hygromètre pour un tel véhicule posait donc des problèmes technologiques absolument nouveaux qui n'ont d'ailleurs pas pu être tous complètement résolus comme nous le montrerons plus loin. Ces problèmes sont notamment :

- stabilité de la réponse sans dérive trop sensible au

.../...

(1) Avant la création du LMD en 1968, équipe "EOLE" du Service d'Aéronomie du C.N.R.S.

cours du temps (en l'absence d'étalonnage récent).

- insensibilité ou sensibilité contrôlée à la température en l'absence de ventilation importante.
- très grande légèreté pour satisfaire les normes de la sécurité aérienne pour ces aérostats.

Si les phénomènes physico-chimiques montrant une certaine sensibilité à l'humidité ambiante sont nombreux et variés, ceux d'entre eux susceptibles de fournir une véritable mesure de la concentration de vapeur d'eau sont au contraire fort rares. La plupart des "hygromètres" proposés dans la littérature ou dans le commerce fonctionnent suivant des processus physiques mal définis, peu reproductibles, et en tout cas, rarement stables à long terme.

En éliminant les dispositifs fondés sur l'absorption sélective d'un faisceau lumineux IR ou ultra-violet, les éléments hygrométriques utilisent généralement un "équilibre" plus ou moins réversible entre la phase vapeur et une phase adsorbée dans les pores d'une substance telle que l'oxyde d'aluminium. La première partie de ce travail a consisté à construire un dispositif d'étalonnage absolu suffisamment précis et fiable pour vérifier ou infirmer l'existence et la réversibilité de tels "équilibres" d'adsorption dans les conditions de mesures à basses ou très basses températures et en présence de quantités très faibles d'eau. Ce dispositif d'étalonnage absolu a permis de mettre en évidence une dérive lente mais certaine de la quasi-totalité des hygromètres essayés.

La seconde partie du travail a eu pour objectif d'étudier d'une manière très précise (pondérale) l'adsorption de la vapeur d'eau sur différentes couches, en particulier gel de silice et oxyde d'aluminium, déposé sur une face d'un cristal de quartz monté en oscillateur.

.../...

I - SYSTEME D'ETALONNAGE

La première tâche dans toute entreprise de métrologie consiste à s'assurer d'un étalon ou dispositif d'étalonnage suffisamment précis et fidèle pour qu'on puisse effectivement lui comparer les mesures faites avec un nouveau capteur. Dans le cas des mesures hygrométriques, le seul phénomène physique suffisamment reproductible est l'équilibre eau-vapeur d'eau, exception faite évidemment des méthodes de pesée qui permettraient de mesurer avec précision des traces d'eau mais au prix de manipulations de dosage complexes.

1.1 Discussion des procédures.

Ceci dit, on peut envisager trois procédures expérimentales pour réaliser dans une enceinte, une atmosphère d'humidité relative spécifiée à priori (1), (2), (3).

La méthode des mélanges consiste à mélanger des quantités connues d'air parfaitement sec et d'air parfaitement saturé à une température déterminée. Cette méthode convient bien à la température ordinaire mais pas du tout aux basses températures (jusqu'à -70°C) rencontrées en météorologie parce que les quantités de vapeur d'eau mises en jeu seraient alors extrêmement faibles et l'erreur sur ces quantités, excessive.

Une seconde méthode consiste à saturer l'air à une pression P_1 élevée et de le détendre à la pression P_2 de l'enceinte expérimentale. Toutes choses égales d'ailleurs, l'humidité relative est, en pourcentage, le rapport des pressions P_2 et P_1 . Cependant cette procédure est une opération en circuit ouvert qui ne permet pas de s'assurer que la pression de vapeur saturante est effectivement atteinte avant la détente. En outre, il faut mesurer très précisément la pression et la température du fluide avant et après la détente, soit quatre mesures distinctes, ce qui est peu favorable à la précision de l'étalonnage.

.../...

On a donc préféré une méthode plus complexe du point de vue expérimental mais plus sûre, fondée sur une circulation de l'air humide en circuit fermé sur un saturateur à la température T_1 suivi d'une chambre d'expérience à la température T_2 supérieure à T_1 (fig.1). Lorsque l'état de régime est atteint, on est certain que la vapeur d'eau est saturante à la température T_1 et l'humidité relative dans la chambre est réglable en faisant varier T_1 . L'étalonnage ne fait donc intervenir que deux mesures de température T_1 et T_2 .

En pratique on procède ainsi: le système complet est passé périodiquement sous vide au moyen d'une pompe à zéolite (qui a l'avantage de ne pas diffuser de vapeurs d'huile). Ceci afin de dégazer les parois en contact avec l'air humide, de toute impureté qu'elles auraient pu adsorber. Lorsque l'on désire faire un étalonnage, les capteurs étant montés dans la chambre d'expérience, on fait circuler pendant environ 15 minutes un mélange Azote 80% et Oxygène 20%, et dont le point de rosée est de -50°C (Air Liquide). On rajoute ensuite, au moyen d'une microseringue, une vingtaine de mm^3 d'eau distillée dans l'enceinte saturante.

1.2. Estimation des erreurs d'étalonnage

L'humidité relative dans la chambre d'expérience à la température T_2 est :

$$\text{RH} = 100 \frac{e_{s1}}{e_{s2}} \quad (1)$$

e_{s1} et e_{s2} étant les pressions de vapeur saturantes aux températures T_1 et T_2 . Ces valeurs sont données dans les Tables de constantes physiques (4), et considérées, du point de vue du calcul d'erreur, comme des données exactes. Dans ces conditions, l'incertitude sur l'humidité relative résulte exclusivement, des erreurs thermométriques T_1 et T_2 .

.../...

Pour estimer l'incidence de ces erreurs, on utilisera, une expression analytique approchée de la pression de vapeur saturante, par exemple la formule de Goff et Gratch (4) (en présence de glace):

$$\log_{10} e_s = - 9,097 \left(\frac{T_0}{T} + 1 \right) + 3,566 \log_{10} \frac{T}{T_0} + 0,8768 \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) + 0,7789$$

où e_s est exprimé en millibar et les températures en degré Kelvin.
 T_0 est le point de fusion de la glace ($T_0 = 273,16^\circ\text{K}$). On en déduit:

$$\frac{\delta e_s}{e_s} = \left(\frac{5722}{T^2} + \frac{3,57}{T} - 0,00738 \right) \delta T$$

Cette relation est illustrée par la figure 2 qui donne l'erreur $\frac{\delta e_s}{e_s}$ en fonction de δT à différentes températures. Ceci posé, l'erreur sur l'humidité relative est obtenue en différenciant logarithmiquement la relation (1) :

$$\left| \frac{\delta RH}{RH} \right| = \left| \frac{\delta e_{s1}}{e_{s1}} \right| + \left| \frac{\delta e_{s2}}{e_{s2}} \right|$$

La précision absolue sur l'humidité RH est donnée par l'abaque fig.3 pour une valeur nominale :

$$\left| \delta T_1 \right| = \left| \delta T_2 \right| = 0,05^\circ\text{K}$$

des erreurs commises sur les températures T_1 et T_2 . On peut également exprimer cette incertitude sous forme relative $\delta RH/RH$ (fig.4).

Remarque : La définition de la vapeur saturante utilisée dans les calculs est telle que celle-ci est la pression de vapeur seule en équilibre avec sa phase solide ou liquide.

.../...

En présence d'air sec on peut écrire :

$$e'_s = f e_s$$

où f est un facteur de correction fonction de la pression et de la température, et donné par le tableau 1.

Ainsi, en toute rigueur, il faut faire une correction d'étalonnage qui est en réalité très faible comme le montre l'exemple suivant :

$$\text{- Soit } T_1 = - 20^{\circ}\text{C} \quad T_2 = - 40^{\circ}\text{C} \quad (\text{RH} = 12\% \quad)$$

dans les conditions d'étalonnage

$$\text{RH}_{1000 \text{ mb}} = \text{RH} \frac{1,0052}{1,0061} = 0,999 \text{ RH}$$

d'où une erreur de $\frac{1}{1000}$.

Si le capteur est destiné à travailler à 300 mb par exemple

$$\text{RH}_{300 \text{ mb}} = \text{RH} \frac{1,0015}{1,0017} = 0,9998$$

$$\text{RH}_{300 \text{ mb}} - \text{RH}_{1000 \text{ mb}} = 0,0008$$

$$\text{- Soit } T_1 = - 20^{\circ}\text{C} \quad T_2 = - 60^{\circ}\text{C} \quad (\text{RH} = 1\% \quad)$$

$$\text{RH}_{1000 \text{ mb}} = 0,998 \text{ RH} \quad \text{erreur de } \frac{2}{1000}$$

$$\text{RH}_{300 \text{ mb}} = 0,9995 \quad \text{soit } R_{300} - R_{1000 \text{ mb}} = 0,0015$$

1.3. Système réalisé au laboratoire

La figure 1 montre le schéma global du système et la photo de la figure 5 montre l'ensemble tel qu'il est utilisé actuellement.

Nous allons étudier chaque partie de ce système tel qu'il a été conçu au laboratoire en discutant les améliorations apportées ou suggérées pour l'avenir.

1.3.1. Choix des thermostats

Le calcul d'erreur nous a montré que le contrôle des températures est primordial. Le système qui donne la température contrôlée la plus homogène est le thermostat à bain de saumure dit "ultra cryostat" (pour basses températures). Pour vérifier la validité du principe du réglage de l'humidité par deux températures, nous avons fait les premières expériences au moyen d'un ultra cryostat monté au laboratoire et de prix de revient peu élevé. Il consistait en un bain d'alcool méthylique équipé d'un thermostat LAUDA, le thermostat commandant une résistance chauffante et l'ouverture ou fermeture d'une électrovanne permettant l'apport d'alcool refroidi dans un échangeur en contact avec de la glace carbonique. Ce premier bain thermostaté permettait le contrôle de la température froide T_1 et servait à alimenter le bain à température T_2 . Le système a été perfectionné ultérieurement par l'usage de deux cryostats autonomes, à fréon, réglables indépendamment (fig.5).

La température T_1 est actuellement déterminée par un ultra cryostat LAUDA UK 80 ; dans cet appareil la régulation est produite par refroidissement à double étage incorporé, c'est-à-dire que la détente du fréon se fait dans un premier bain et l'alcool ainsi refroidi est injecté dans le bain d'utilisation. Le réchauffage résulte des pertes : on obtient ainsi une excellente régulation de température. Le bain d'utilisation est également pourvu d'une résistance chauffante qui permet de le réchauffer rapidement si besoin est.

La température T_2 est déterminée par un cryostat LAUDA K 60 SDW. Cet appareil, moins perfectionné que le précédent, ne possède qu'un étage de refroidissement. Aussi pour obtenir une

.../...

régulation de température convenable on utilise un deuxième étage extérieur composé d'une cuve calorifugée équipée d'un agitateur, dans laquelle est plongée l'enceinte de mesure. Le désavantage de ce montage, par rapport à l'UK 80, est une constante de temps plus importante. Toutefois les expériences sont faites à température d'enceinte T_2 fixe et température T_1 variable. Il est donc important que T_1 puisse varier rapidement, alors que cela est moins impératif pour T_2 . Les plages de régulations obtenues dans les enceintes sont indiquées dans le tableau 2.

L'emploi d'alcool méthylique peut être gênant en cas de fuites car les capteurs d'humidité à adsorption y sont sensibles. Mais il n'existe pas d'autre saumure pratique permettant d'atteindre les températures de -60°C . Une solution consisterait à utiliser des cryostats à "bain solide". Les cryostats Thermocal permettent de descendre ainsi à -70°C , avec un bain composé de micro-particules solides agitées par un écoulement gazeux. Mais les performances sont inférieures à celles obtenues avec un bain liquide : la régulation de température est de $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

1.3.2. Technologie du circuit d'air.

- Matériaux

Les différentes parties du circuit en contact avec l'air d'humidité contrôlée doivent être réalisées dans des matériaux peu adsorbants de la vapeur d'eau.

On se réfère aux courbes de dégazage des matériaux (5) - (6) (7) (fig. 6). On a donc utilisé au maximum l'acier inox, qui est le matériau le moins désorbant, en diminuant encore son taux de dégazage par un polissage approprié (8) (électrolytique pour les surfaces accessibles, mécanique pour les tuyaux). Pour la même raison, les parties formant joints et isolants électriques sont en téflon.

.../...

L'enceinte de saturation a été réalisée en cuivre, afin d'obtenir une température parfaitement homogène à l'intérieur de celle-ci. Toutefois, cette enceinte a subi un nickelage chimique de 50 μ m d'épaisseur, qui couvre uniformément toute la surface à traiter, même si celle-ci a une forme compliquée.

Deux enceintes de mesure ont été réalisées :

- l'une en cuivre nickelé et de 135 cm³ de volume
- l'autre en acier inox et de 230 cm³ de volume,

(volume calculé sans l'échangeur, identique dans les deux cas)

- Enceintes

La photo de la figure 7 montre une première réalisation de l'enceinte de saturation. Celle-ci est composée d'une cuve et d'un échangeur, l'air passe d'abord dans la cuve qui comporte des chicanes afin que la vapeur d'eau s'y dépose. Cette cuve est équipée d'un hublot de verre qui permet de vérifier l'état de l'eau déposée et de déterminer sa phase (liquide ou glace). On a pu ainsi remarquer que la glace se dépose en fins cristaux presque uniquement sur la première chicane en face de l'arrivée de l'air. Cette enceinte a été très utile pour la mise au point du système. La vapeur d'eau est donc suffisamment bien captée par un tel dispositif.

La figure 8 montre la conception définitive de l'enceinte de saturation; celle-ci est complètement fermée et comporte une ouverture permettant l'introduction d'une sonde de platine (Cf. figure 11) pour la mesure de la température T_1 .

La photo de la figure 9 montre l'enceinte de mesure en inox, composée d'un échangeur et d'une cuve comportant des supports, type supports de quartz en téflon, pour enficher les capteurs, et un passage étanche pour les fils conducteurs.

Le volume des enceintes est minimum afin que la température interne soit homogène et afin de réduire le temps de réponse de l'ensemble.

.../...

- Tubes de liaison

L'ensemble est facilement démontable, ce qui permet de l'adapter aux exigences expérimentales. Dans un premier temps, toutes les liaisons étaient faites au moyen de tuyaux souples (FENWICK) aisés à démonter et à rectifier. On atteignait alors sans difficulté des points de rosée supérieurs à -50°C . La surface offerte a été considérablement réduite en remplaçant les tuyaux souples, constitués d'une multitude de soufflets, par des tubes rigides en inox avec le minimum de raccords souples pour permettre le montage et le démontage. Cette modification a permis d'atteindre avec l'enceinte en acier inox des points de rosée de -80°C (Cf. chapitre temps de réponse).

- Pompe à circulation

Celle-ci est une pompe électromagnétique à membrane de caoutchouc et corps d'aluminium (PIOT et TIROUFLET). Elle est de toute manière placée après l'enceinte de façon à ne pas perturber la mesure. Elle doit être remplacée par une pompe à corps inox et membrane en téflon (AUSTEN).

Son débit est réglable par paliers, les vitesses de circulation obtenues étant 400, 800, 1200, 1900 et $3200\text{ cm}^3/\text{minute}$.

1.3.3. Hygromètre de contrôle

On a introduit dans le circuit d'air un hygromètre de contrôle à point de rosée fabriqué par la Société AQMEL. Dans cet appareil l'air circule au-dessus d'un petit miroir en or monté sur une tige dont la partie inférieure est refroidie par de l'azote liquide. Un rayon lumineux perpendiculaire au miroir est diffusé lorsque du givre ou de la buée se forme. Une cellule photorésistive détectant l'apparition de lumière diffusée, est couplée à la régulation de la puissance calorifique dégagée par une résistance chauffante placée

.../...

sous le miroir. La température du miroir est alors égale à la température du point de rosée de l'air qui est mesurée par une thermistance collée au miroir.

L'hygromètre AQMEL possède un hublot d'observation plan au-dessus du miroir. On peut donc contrôler la phase de l'eau condensée sur le miroir (la même que la phase de l'eau condensée dans l'enceinte de saturation, ce qui a permis d'éliminer le hublot prévu à cet effet dans la conception initiale).

Cet appareil permet de contrôler constamment le point de rosée en cours d'expérience et de détecter tout phénomène anormal.

La figure 10 donne la variation de la résistance de la thermistance collée au miroir en fonction du point de rosée donné par la calibration du Constructeur, comparée à la valeur donnée par notre système. Il faut noter que la courbe Constructeur est un étalonnage standard pour un type de thermistance et non pas pour la thermistance particulière utilisée ; la précision correspondante est donc de l'ordre de $\pm 1^{\circ}\text{C}$. On constate que l'écart des deux courbes correspond à cette erreur.

L'hygromètre ne peut admettre des vitesses de circulation supérieures à 0,51/mn. D'autre part, dans le cas des points de rosée très bas, le débit d'air doit être très supérieur au débit de dégazage des matériaux en contact, ce qui exige une vitesse de circulation de l'air très élevée. L'hygromètre a donc été placé en dérivation comme cela apparaît sur la figure 1. Des vannes et débitmètres placés dans le passage direct et la dérivation permettent de régler les vitesses de circulation.

1.4 - Performances

1.4.1. Mesure de température et précision obtenue en contrôle d'humidité

Le calcul d'erreur a montré que la précision en humidité relative dépend de la mesure et du contrôle des températures. Le tableau de la figure 6 nous donne la précision du contrôle.

.../...

La réalisation d'un étalon d'humidité implique des mesures absolues : on sait que la mesure absolue d'un paramètre est difficile car elle doit s'appuyer sur des références indiscutables. La mesure des températures est faite avec des sondes au platine qui sont actuellement les éléments les plus fidèles (9.10). Toutefois les sondes étalon au platine sont encombrantes et ne peuvent être introduites dans les enceintes qui nous l'avons vu ont un faible volume. D'autre part elles nécessitent, si l'on veut en tirer la meilleure précision, un appareillage complexe et coûteux qu'il n'était pas raisonnable d'envisager au stade actuel de l'étude.

Les sondes miniatures au Platine courantes étant enrobées dans du verre sont soumises à des contraintes mécaniques de sorte que leur reproductibilité (hystérésis) est d'environ 5.10^{-4} de l'excursion totale de température, soit $0,05^{\circ}\text{C}$ pour 100°C . Il existe aussi des étalons dits secondaires, tel que l'étalon miniature de Tinsley (UK) (figure 11) garanti reproductible à $0,01^{\circ}\text{C}$.

Les premières mesures ont été effectuées au laboratoire avec des sondes enrobées de verre, actuellement les sondes Tinsley sont utilisées.

En dehors de l'erreur inhérente à la sonde elle-même il faut ajouter l'erreur due au transfert de chaleur par l'environnement de la sonde, en particulier erreur due à la conduction par les fils et la monture de la sonde. Le calcul de cette erreur fait en annexe (annexe) dans le cas de notre montage, donne une erreur de $35.10^{-6}^{\circ}\text{C}$ par $^{\circ}\text{C}$ de différence de température entre la température mesurée et l'ambiante du laboratoire.

Pour l'étalonnage des sondes on se réfère à l'échelle internationale de température de 1968 (11) :

Soit $R(T)$ la résistance de la sonde à la température T

R_0 la résistance de la sonde à la température à
 $273,15^{\circ}\text{K}$

$\omega(T)$ une fonction de référence (donnée par les tables)

.../...

On pose T température absolue en °K

t température en °C

entre 90, 188°K et 273,15°K

$$\frac{R(T)}{R_0} = \omega(T) + \Delta\omega(T)$$

avec $\Delta\omega(T) = A_4 t + C_4 t^3 (t-100)$

Les coefficients A_4 et C_4 sont déterminés d'après les mesures de la résistance de la sonde au point d'ébullition de l'oxygène (-182, 962°C) et au point d'ébullition de l'eau (100°C).

Pour avoir l'étalonnage complet de la sonde dans la gamme intéressante (-80°C à 0°C) il faut donc faire des mesures précises en 3 points de référence :

- le point d'ébullition de l'oxygène -182, 962°C
- le point de congélation de l'eau 0°C
- le point d'ébullition de l'eau 100°C

Pour les mesures au-dessus de 0°C, la température est déterminée grâce aux équations suivantes :

$$\frac{R(t')}{R_0} = 1 + At' + Bt'^2$$

la température étant

$$t = t' + 0,045 \left(\frac{t'}{100} \right) \left(\frac{t'}{100} - 1 \right) \left(\frac{t'}{419,58} - 1 \right) \left(\frac{t'}{630,74} - 1 \right) ^\circ\text{C}$$

Les coefficients sont déterminés par les mesures aux points d'ébullition de l'eau et point de congélation du zinc (419,58°C) pour lesquels $t = t'$, ainsi que la mesure à 0°C.

.../...

Ainsi pour un étalonnage entre -80°C et $+40^{\circ}\text{C}$ quatre points de mesure référentiels. suffisent.

Toutefois l'obtention de références avec une grande précision demande beaucoup de soin. Le Laboratoire National d'Essais à Paris est équipé pour les étalonnages aux points référentiels. Mais nos sondes miniatures ne correspondant pas au standard dimensionnel courant des étalons, le Laboratoire National d'Essais a préféré réaliser un étalonnage de nos sondes par comparaison avec une sonde étalon très précise. Ceci est suffisant dans le cas des sondes au $1/100^{\circ}\text{C}$ utilisées.

Ainsi les sondes sont étalonnées dans la limite de leur reproductibilité c'est-à-dire à $0,01^{\circ}\text{C}$ près.

La mesure des deux températures intéressantes revient donc à une mesure de résistance. La méthode la plus précise de mesure d'une résistance, est une méthode d'équilibre de pont. Toutefois la réalisation d'un équilibre est fastidieuse pour des mesures de routine et ne permet pas l'enregistrement de grandes variations.

La Société TELEC a réalisé un appareil (type 3102 M) simple répondant à nos besoins et permettant la lecture directe de la température et son enregistrement. Dans cet appareil la différence de tension entre une résistance fixe et la sonde alimentée à courant constant est amplifiée et mesurée. Cette différence de tension est proportionnelle à la différence des résistances pour une variation de température suffisamment faible, elle est proportionnelle à cette variation de température par rapport à la température correspondant à l'équilibre entre la résistance de la sonde et la résistance de comparaison.

Source d'erreur :

- la sonde est montée avec quatre fils d'alimentation, ce qui permet d'éliminer la résistance des lignes de raccordement.

.../...

- les gammes permettent une excursion de température de 10°C. On suppose donc que pour une variation inférieure ou égale à 10°C la variation de résistance du platine est directement ou proportionnelle à la variation de température correspondante. Ceci constitue une approximation telle que l'écart ΔT entre la température vraie et la température lue est $\Delta T < 0,025^\circ\text{C}$ dans la gamme d'utilisation de l'appareil (-80°C à +20°C).

- la sonde est comparée à des résistances très stables en température. De même l'amplificateur de sortie est lui-même très stable. Il résulte toutefois de l'ensemble une dérive de $2 \cdot 10^{-3}^\circ\text{C}$ sur la lecture pour une variation de 1°C de la température ambiante. Si on admet une variation typique de $\pm 5^\circ\text{C}$ autour de la température d'étalonnage de l'appareil on obtient une erreur $\Delta T = \pm 0,01^\circ\text{C}$.

- la dérive globale résultant des variations du secteur est de 0,02°C sur la lecture pour une variation de + 10% de la tension d'alimentation nominale, et de 0,04°C pour une variation de -10% de la tension d'alimentation.

Cette erreur est importante, aussi l'appareil est-il branché sur un stabilisateur de tension secteur.

- on suppose le courant constant dans la sonde et dans la résistance de comparaison. Ces deux résistances sont alimentées à travers des résistances de 6 K Ω .

La variation de la résistance du platine provoque une variation du courant, l'erreur qui résulte sur la lecture est

$$\frac{\Delta T}{T} = - \frac{\Delta R}{R + 6 \text{ K}\Omega}$$

(R : résistance de comparaison et $\Delta R = R - X$ avec X résistance de la sonde).

.../...

Le ΔT maximum est obtenu pour la variation ΔR maximum de la sonde c'est-à-dire $\Delta R = 4 \Omega$ pour 10°C . D'où :

$$|\Delta T| \leq \frac{4}{6000} \times 10 = 0,67 \cdot 10^{-2}^\circ\text{C}$$

$$|\Delta T| \leq 0,007^\circ\text{C} \quad \text{avec} \quad \Delta T < 0$$

- les résistances de comparaisons sont données à 0,02% près.
l'erreur résultante sur la mesure de température dépend de la gamme :

dans la gamme de	0 à -10°C	$\Delta T = \pm 0,05^\circ\text{C}$
	-10 à -20	" "
	-20 à -30	$T = \pm 0,048^\circ\text{C}$
	-30 à -40	$T = \pm 0,046^\circ\text{C}$
	-40 à -50	$T = \pm 0,044^\circ\text{C}$
	-50 à -60	$T = \pm 0,041^\circ\text{C}$
	-60 à -70	$T = \pm 0,039^\circ\text{C}$
	-70 à -80°C	$T = \pm 0,037^\circ\text{C}$

L'erreur globale apportée par l'appareil de mesure est donc toujours telle que :

$$-0,07 < \Delta T < +0,09^\circ\text{C}$$

Ces performances sont atteintes si la sonde de platine correspond à la sonde 100Ω à 0°C idéale. Toutefois on sait que les sondes présentent des différences entre elles qui peuvent être importantes. Pour supprimer cette erreur il faudra utiliser l'appareil comme un voltmètre différentiel ou bien corriger la lecture connaissant l'étalonnage de la sonde utilisée.

L'appareil TELEC donne une précision suffisante pour des essais mais insuffisante pour une calibration. Aussi utilise-t-on un pont de SMITH (AoIP) lorsqu'une meilleure précision est désirée.

.../...

La figure (12) donne le schéma du principe d'un tel pont.

Pour la théorie de ce pont, le calcul d'erreur et les précautions nécessaires on se référera au "manuel de thermométrie de précision" édité par AOIP.

On obtient avec ce pont une précision absolue de $\pm 1.10^{-4}$ de la valeur de la résistance mesurée. Soit dans le cas d'une sonde de 100Ω à 0°C , une erreur absolue sur la mesure de température donnée par le tableau ci-dessous :

$\pm 0,026^{\circ}\text{C}$	à	$+ 10^{\circ}\text{C}$
$\pm 0,025^{\circ}\text{C}$	à	0°C
$\pm 0,024^{\circ}\text{C}$	à	$- 20^{\circ}\text{C}$
$\pm 0,022^{\circ}\text{C}$	à	$- 40^{\circ}\text{C}$
$\pm 0,020^{\circ}\text{C}$	à	$- 60^{\circ}\text{C}$
$\pm 0,017^{\circ}\text{C}$	à	$- 80^{\circ}\text{C}$

D'autre part, on peut détecter des variations de $1.10^{-3} \Omega$ soit $0,00025^{\circ}\text{C}$.

Les deux types d'appareils sont en fait nécessaires l'un permettant des mesures rapides et l'enregistrement de toute variation de température, l'autre permettant de faire des mesures précises.

Toutes les causes d'erreur ayant été examinées, il est possible de déterminer la précision globale du système en humidité relative.

- l'erreur due à l'étalonnage de la sonde est de

$$\pm 0,01^{\circ}\text{C} = \Delta T_1$$

- le transfert de chaleur par la monture des sondes donne une erreur de $35.10^{-6}^{\circ}\text{C}/^{\circ}\text{C}$ de différence entre la sonde et l'ambiance du laboratoire.

$$\text{Soit : } \Delta T_2 \leq 35.10^{-4}^{\circ}\text{C} = 0,0035$$

- l'erreur introduite par l'appareil de mesure est dans le cas le plus favorable du pont AOIP donnée par le tableau ci-dessus.

.../...

- l'erreur introduite par la régulation de température dans les deux enceintes est donnée par le tableau 6.

Les données énumérées ci-dessus permettent de calculer l'erreur sur la détermination des deux températures T_1 et T_2 (tableau 3). On en déduit l'erreur sur la détermination de l'humidité relative, la température T_1 de l'enceinte destinée aux capteurs étant choisie comme paramètre (fig. 13).

1.4.2. - Temps de réponse du dispositif

Le cryostat UK 80 qui sert à obtenir la température T_1 de saturation est limité à -80°C . Nous avons donc étudié la réponse du dispositif jusqu'à cette limite réaliste dans le cas de capteurs destinés aux mesures dans la stratosphère.

La limite inférieure est le point de rosée le plus bas qu'il est possible d'atteindre dans un délai raisonnable (figure 14).

Cette limite est de -50°C avec des tuyaux de raccordement à soufflets. Elle est de -70°C avec une enceinte - capteur en cuivre nickelé et des tubes de raccordement en inox rigide. Elle est enfin de -80°C (et peut être inférieure) avec des tubes rigides et une enceinte-capteur en inox. Ce dernier montage est donc retenu finalement.

L'influence du dégazage a été étudiée de la façon suivante : à un point de rosée donné, la vitesse de circulation dans l'hygromètre de contrôle étant constante, on regarde l'influence de la vitesse de circulation globale sur la valeur du point de rosée (mesurée par l'hygromètre AQMEL).

Aussi, on a pu remarquer qu'avec le montage optimum et les vitesses utilisées, l'effet de dégazage n'est pas sensible. Toutefois, on constate qu'à partir de -70°C , il faut imposer dans le circuit de l'hygromètre une vitesse supérieure à la limite imposée par le Constructeur, pour que la mesure soit correcte. La dérivation de l'hygromètre comporte en effet des tuyaux souples qui ont un dégazage important

.../...

La réponse du dispositif a été étudiée dans les conditions réelles d'utilisation, c'est-à-dire en appliquant des variations de température de saturation T_1 aussi rapides que le permet l'ultra cryostat UK 80 qui sert à obtenir et réguler cette température.

Les courbes représentées sur la figure 14 montrent des exemples de résultats obtenus. La température réelle du point de rosée T_d a été mesurée par l'hygromètre de contrôle.

Le temps d'établissement du régime stable dépend, pour un écart de température donné (10°C dans le cas des figures), de la température à atteindre : par exemple de 0 à -10°C , il est de 6 minutes, il est de 50 minutes entre -60 et -70°C , et de 2 heures environ de -70 à -80°C .

Les exemples donnés concernent la descente en température : les résultats sont quasiment identiques dans le cas de la remontée.

Le système d'étalonnage décrit dans cette première partie a permis de tester divers capteurs, l'étude des capteurs fait l'objet de la 2ème partie de ce rapport.

.../...

		<u>PRESSION mb.</u>			
		100	300	500	1100
température °C	-80	1,0008	1,0024	1,0040	1,0089
	-60	1,0007	1,0020	1,0033	1,0073
	-40	1,0006	1,0017	1,0028	1,0061
	-20	1,0006	1,0015	1,0024	1,0052
	0	1,0008	1,0016	1,0024	1,0048

Coefficient f (au-dessus de la glace) d'après
les Smithsonian meteorological tables.

TABLEAU I

TEMPERATURE °C	PLAGE DE REGULATION de T_1 (K 60) °C	PLAGE DE REGULATION T_2 (UK 80) °C *
+ 10	+ 0,0075	+ 0,015°C
0	+ 0,005	+ 0,01°C
- 10	+ 0,005 °C	+ 0,01 °C
- 20	+ 0,005 °C	+ 0,01 °C
- 30	+ 0,005 °C	+ 0,0075
- 40	" "	+ 0,0075
- 50	" "	+ 0,005
- 60	" "	+ 0,005

PLAGES DE REGULATION OBTENUES DANS LES ENCEINTES

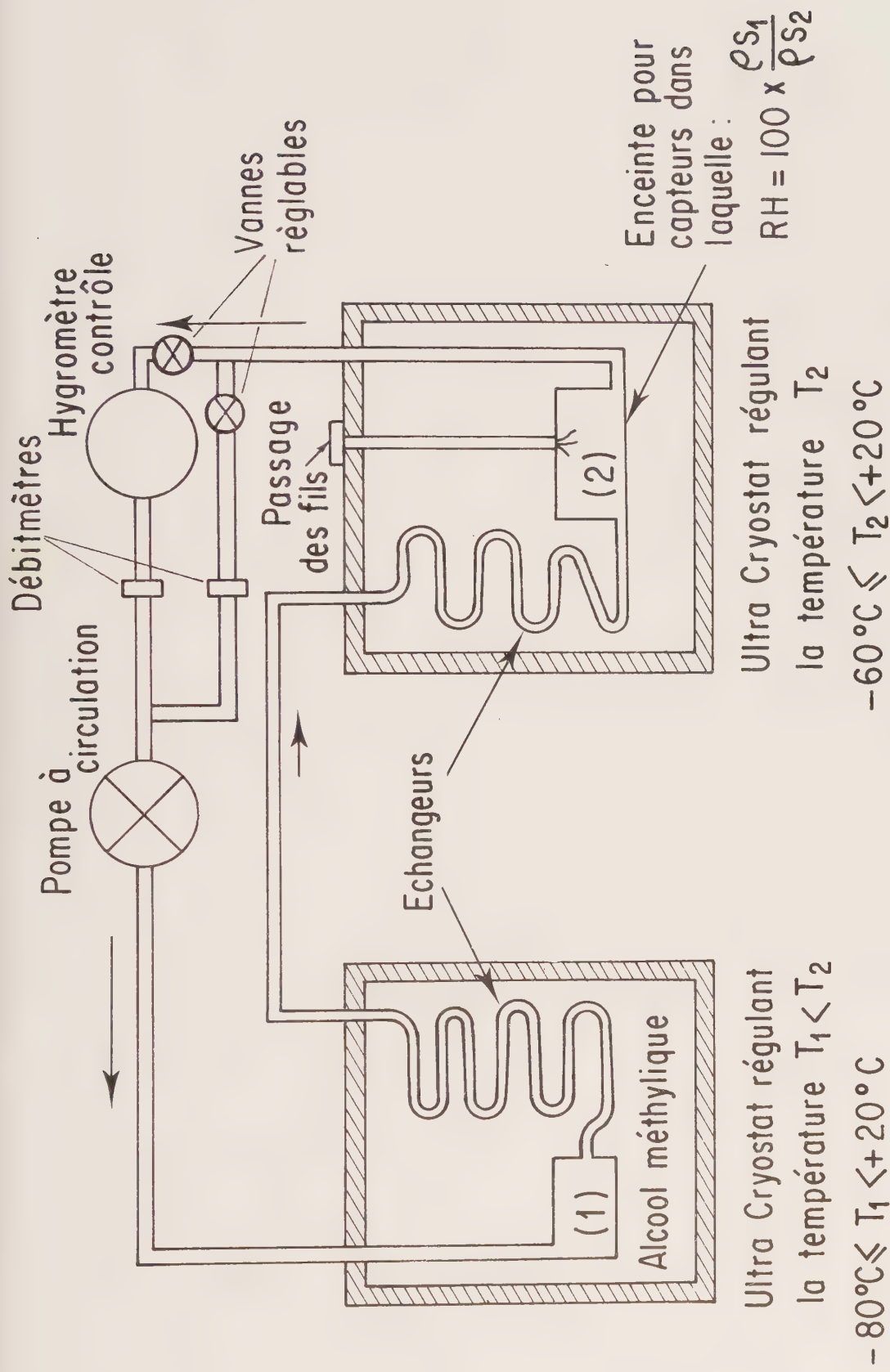
TABLEAU 2

* Ces régulations ont été optimisées par réglage de l'apport de froid dans le deuxième étage du cryostat.

T °C	ΔT_1 (°C)	ΔT_2 (°C)	$\frac{de_1}{e_1} \%$	$\frac{de_2}{e_2} \%$
+ 10	$\pm 0,043$	$\pm 0,050$	$\pm 0,33$	$\pm 0,38$
0	$\pm 0,040$	$\pm 0,045$	$\pm 0,34 \%$	$\pm 0,37 \%$
- 20	$-0,039 < \cdot < +0,04$	$-0,044 < \cdot < +0,046$	$-0,37 < \cdot < 0,39$	$-0,42 < \cdot < 0,44$
- 40	$-0,037 < \cdot < +0,039$	$-0,040 < \cdot < +0,042$	$-0,40 < \cdot < 43$	$-0,44 < \cdot < 45$
- 60	$-0,035 < \cdot < +0,038$	$-0,038 < \cdot < +0,041$	$-0,46 < \cdot < 0,50$	$-0,50 < \cdot < 0,54$
- 80		$-0,032 < \cdot < +0,036$		$-0,53 < \cdot < 0,59$

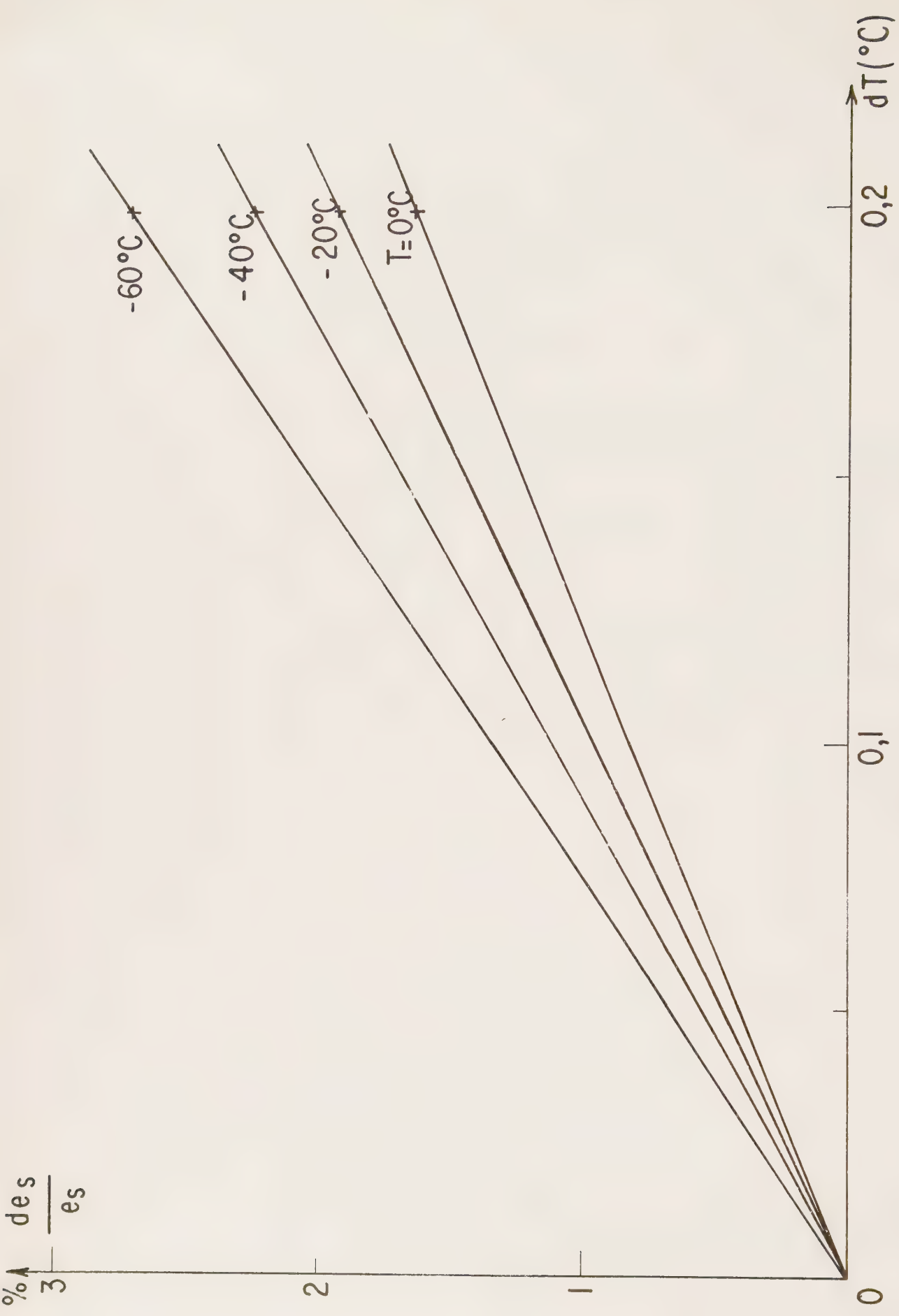
Erreur globale sur la détermination des températures T_1 et T_2

Erreur résultante sur les pressions de vapeur correspondantes.

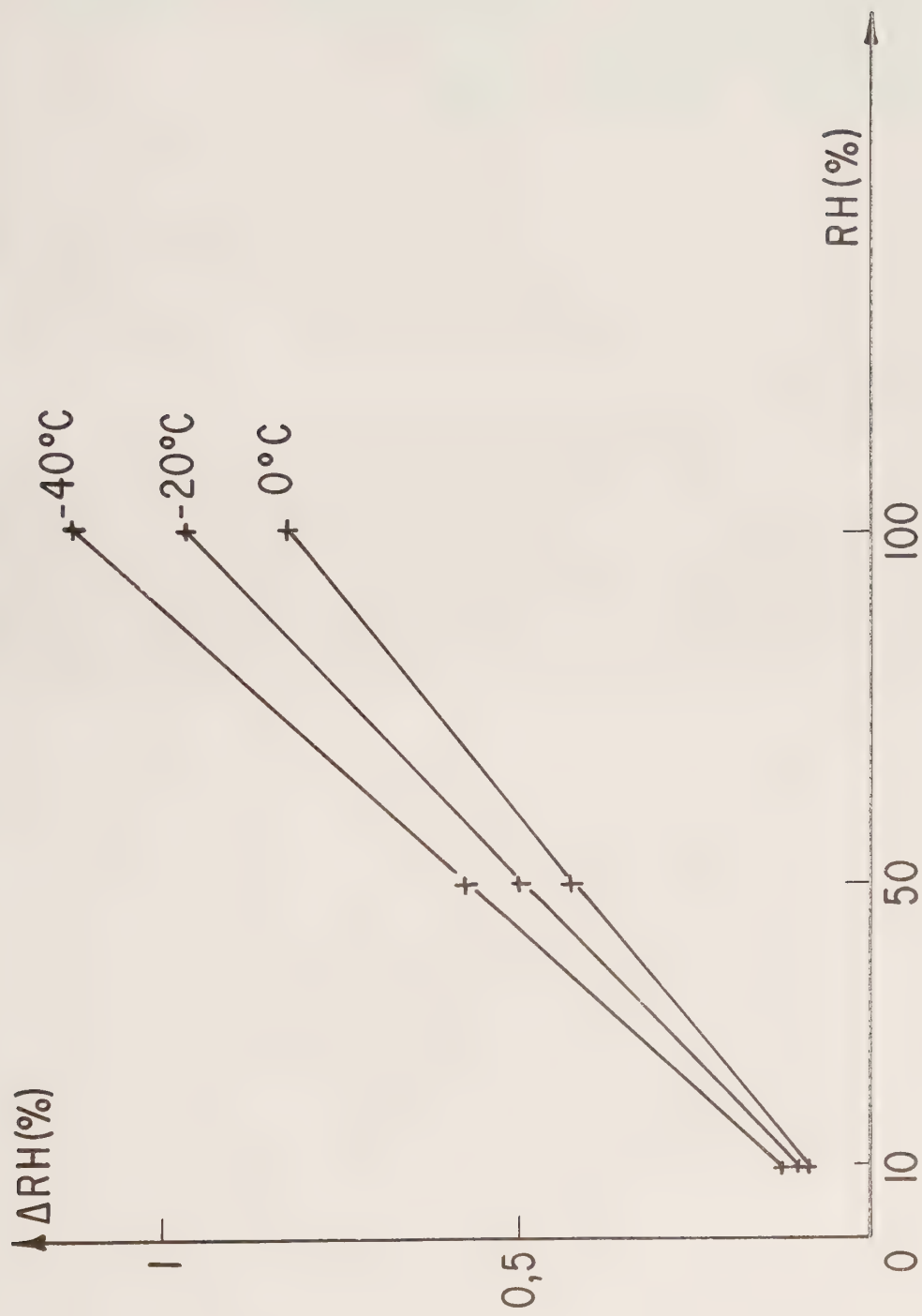


SYSTÈME D'ÉTALONNAGE

Fig. 1

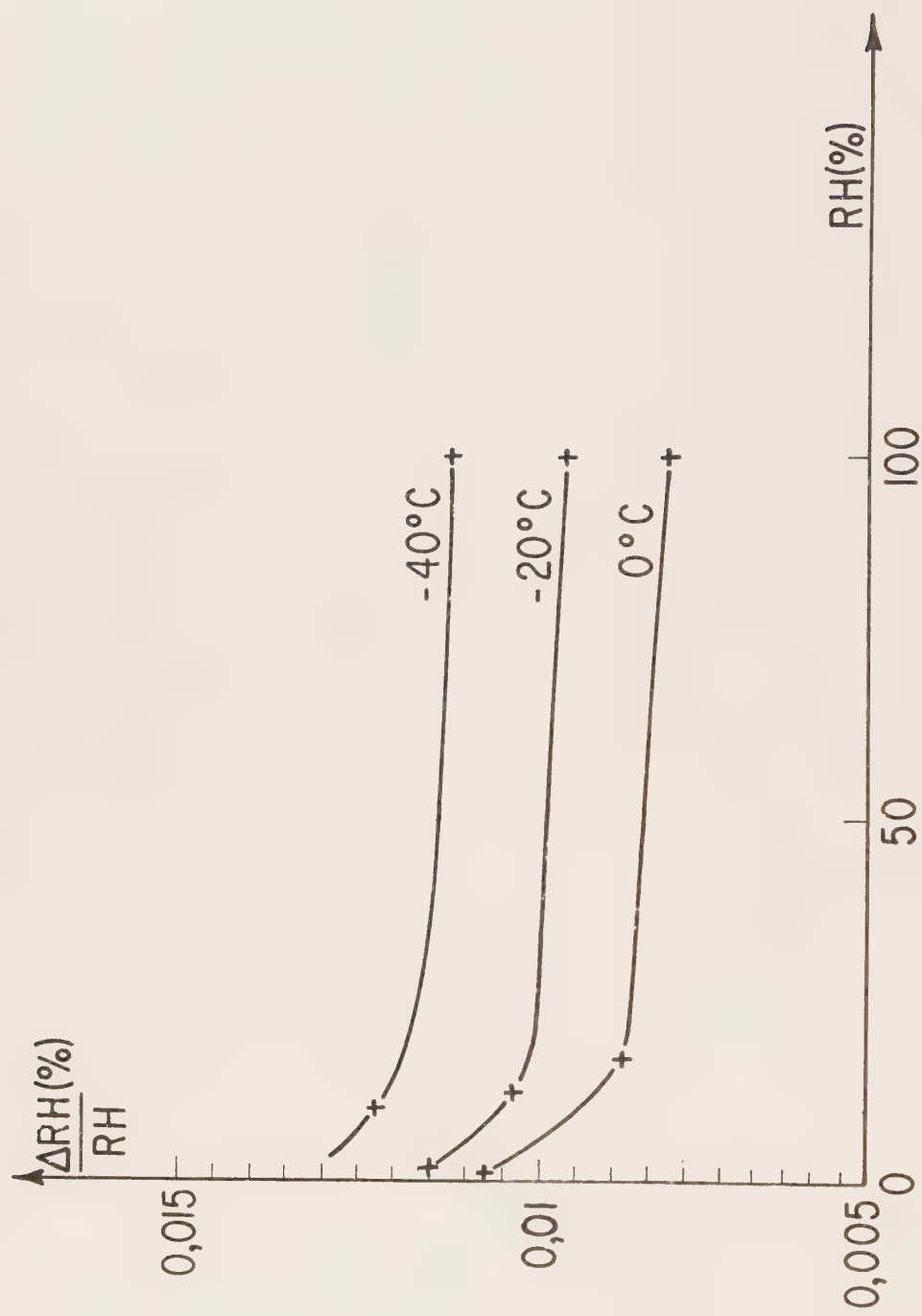


Erreur relative sur la pression de vapeur saturante en fonction de l'erreur sur la température correspondante



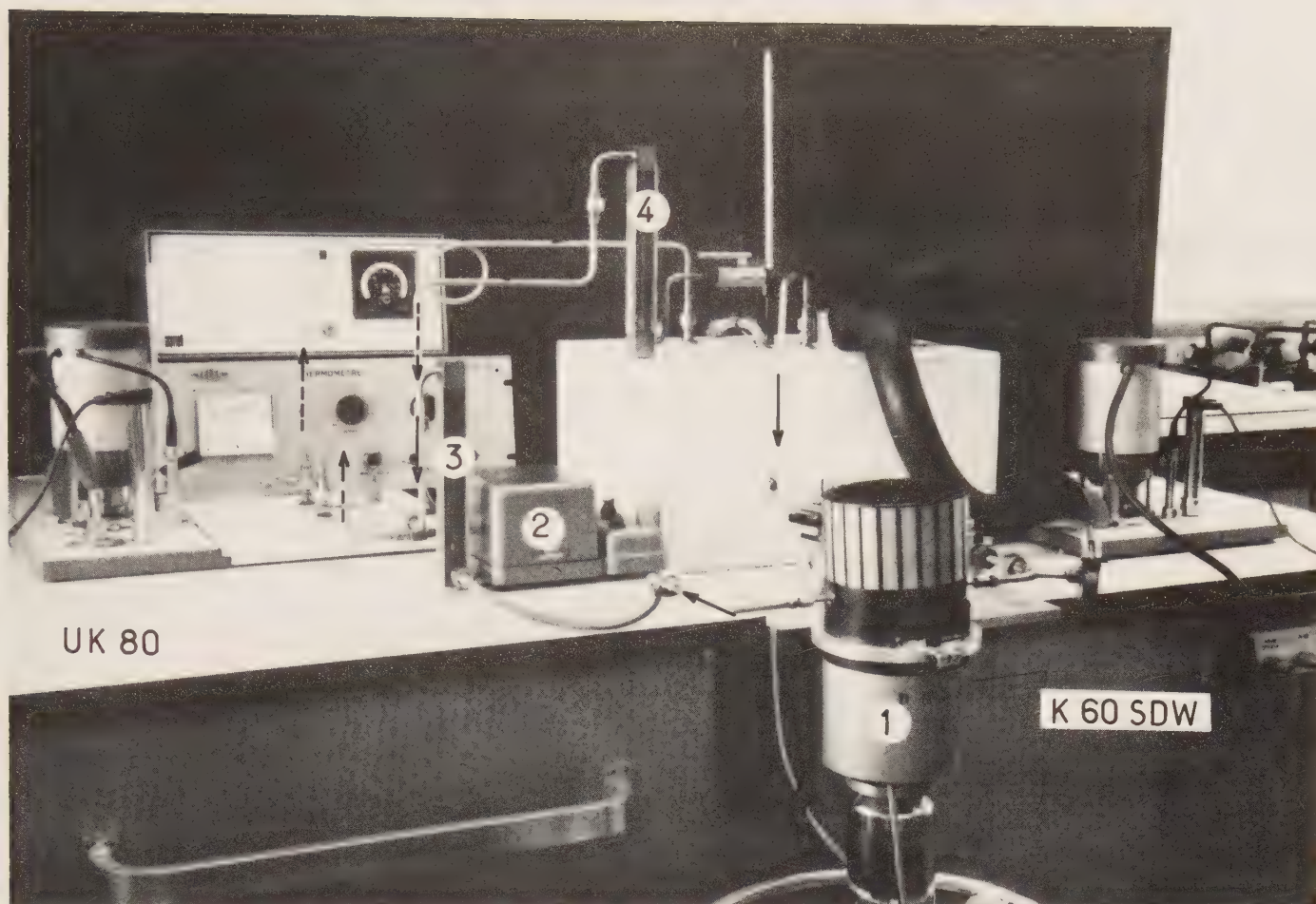
Erreur absolue sur RH à température T_2 constante pour
 $dT_1 = dT_2 = 0,05^\circ\text{C}$

Fig. 3



Erreur relative sur RH à température
 T_2 constante et $dT_1 = dT_2 = 0,05^\circ\text{C}$

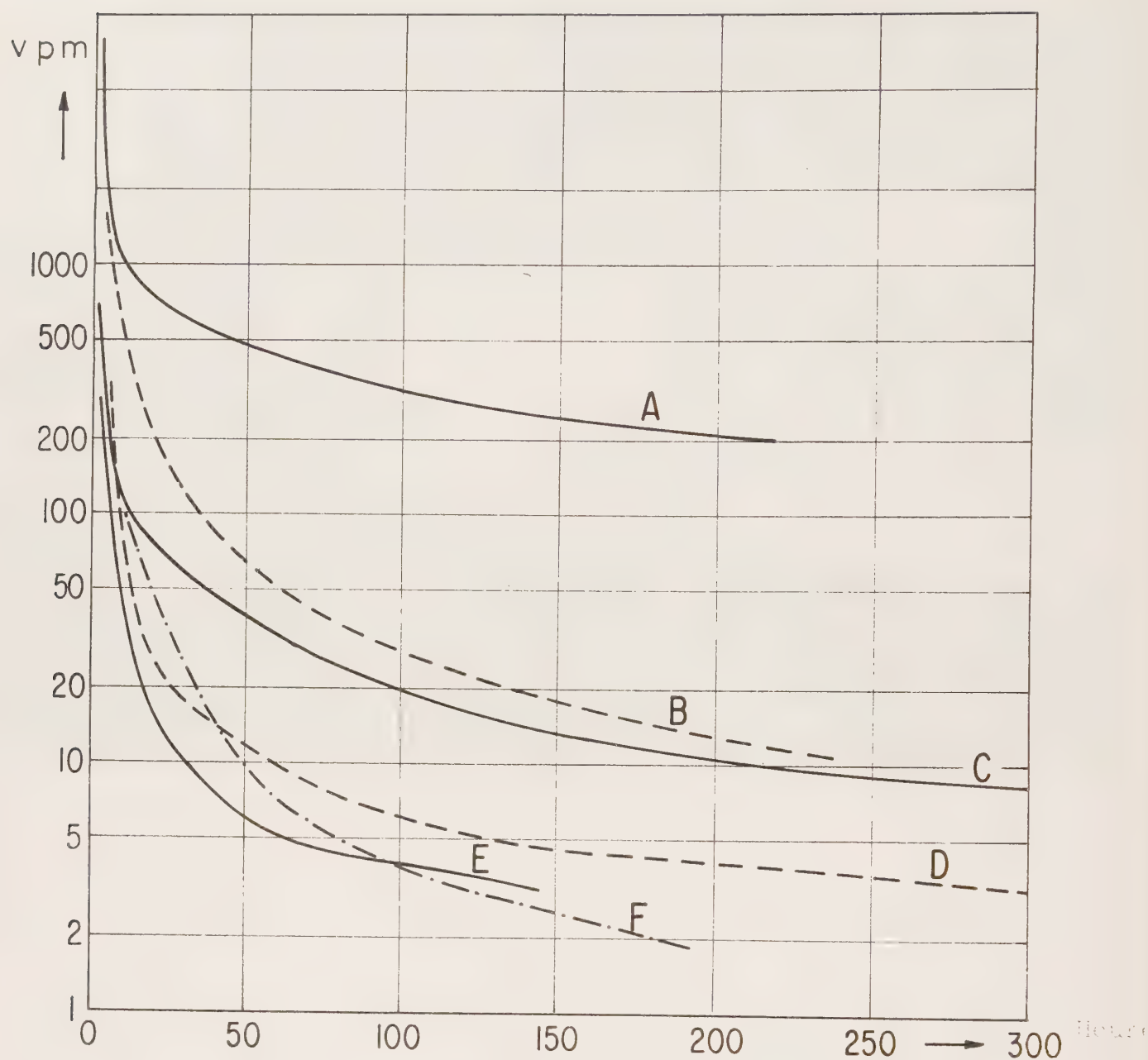
Fig. 4



SYSTEME D'ETALONNAGE

- (1) hygromètre AQMEL
- (2) pompe à circulation
- (3) débitmètre de la dérivation de l'hygromètre
- (4) débitmètre du circuit direct
- flèches ———> dérivation hygromètre
- flèches ----> circuit direct de l'enceinte
- capteurs à l'enceinte à point de rosée

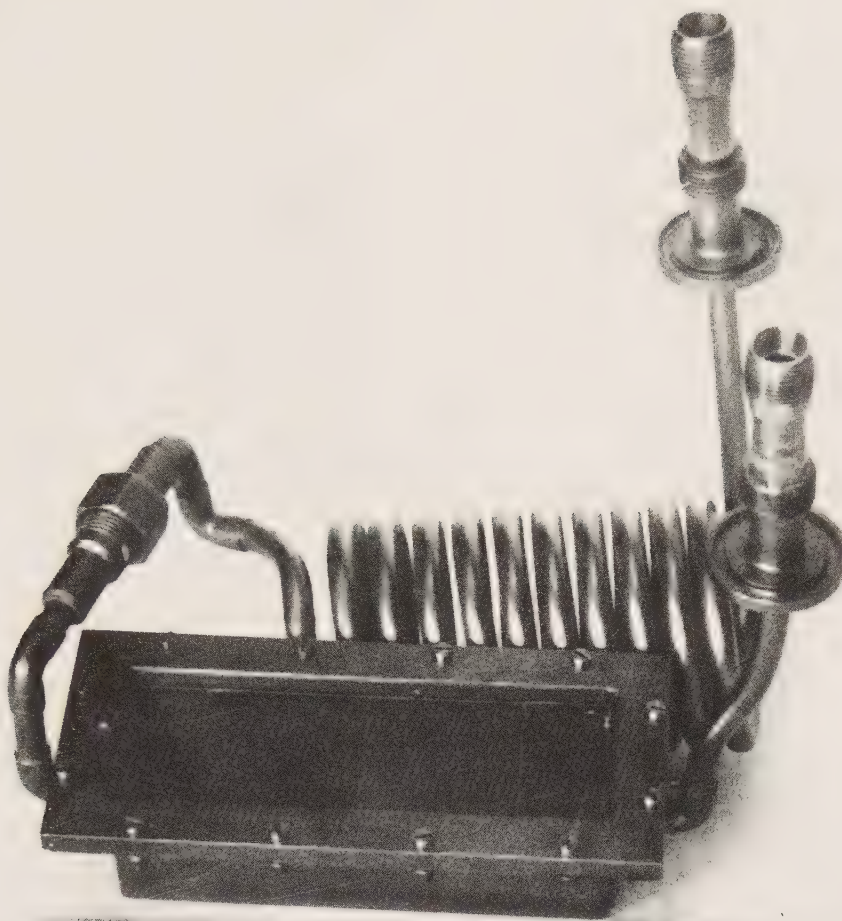
Fig. 5



Courbe de désorption de la vapeur d'eau pour différents matériaux

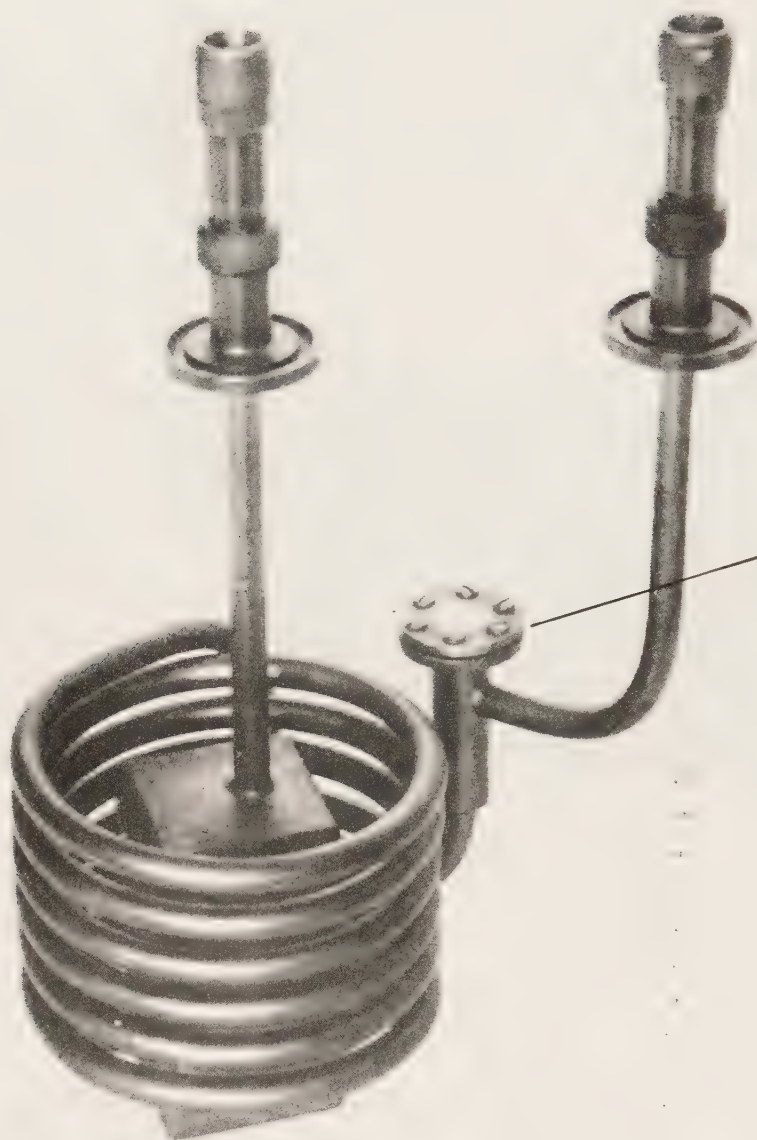
- | | | |
|----------|-------------|--------------|
| A nylon | C polythène | E nickel |
| B cuivre | D teflon | F acier inox |

Fig. 6



Enceinte de saturation , première réalisation

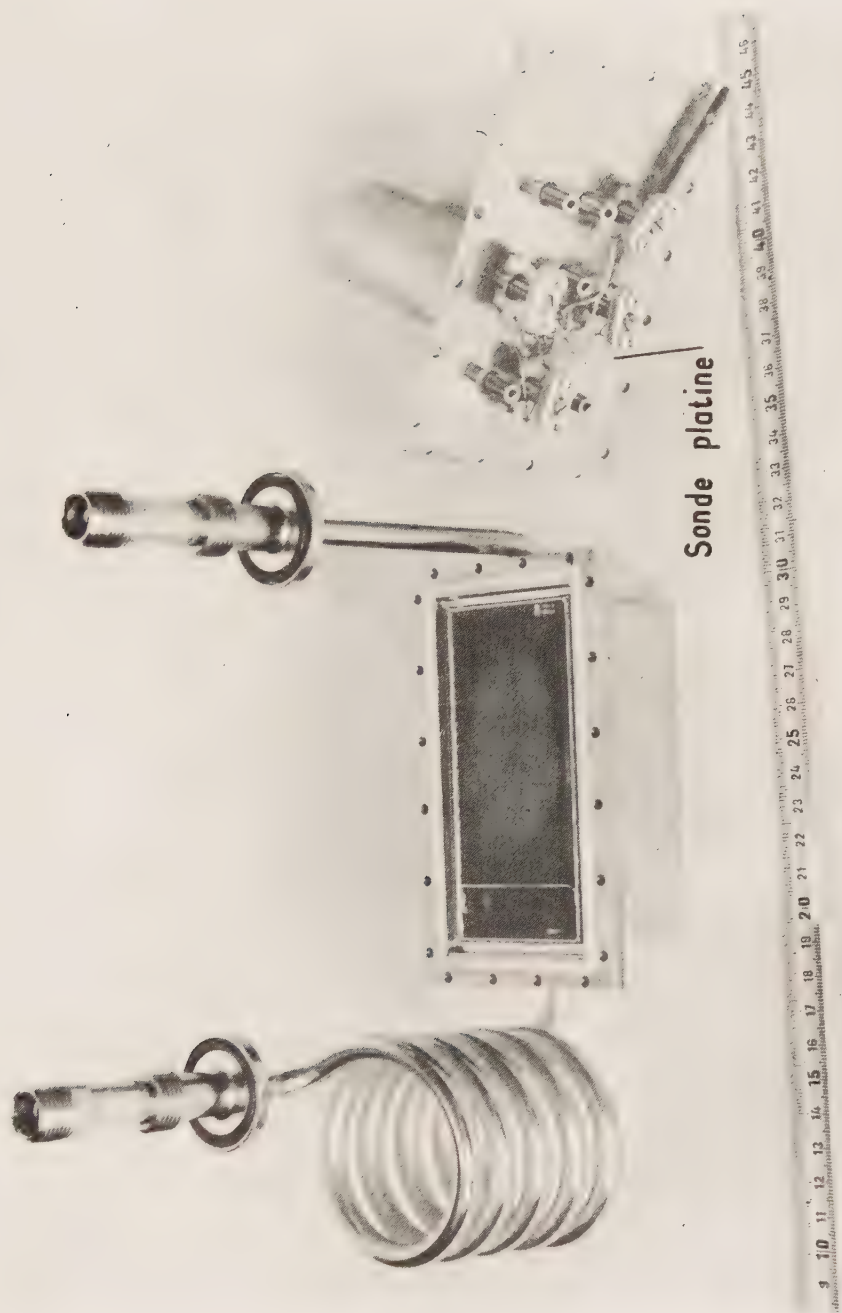
Fig . 7



Orifice pour sonde platine
(montrée sur la fig. 10)
Le joint d'étanchéité est
en indium.

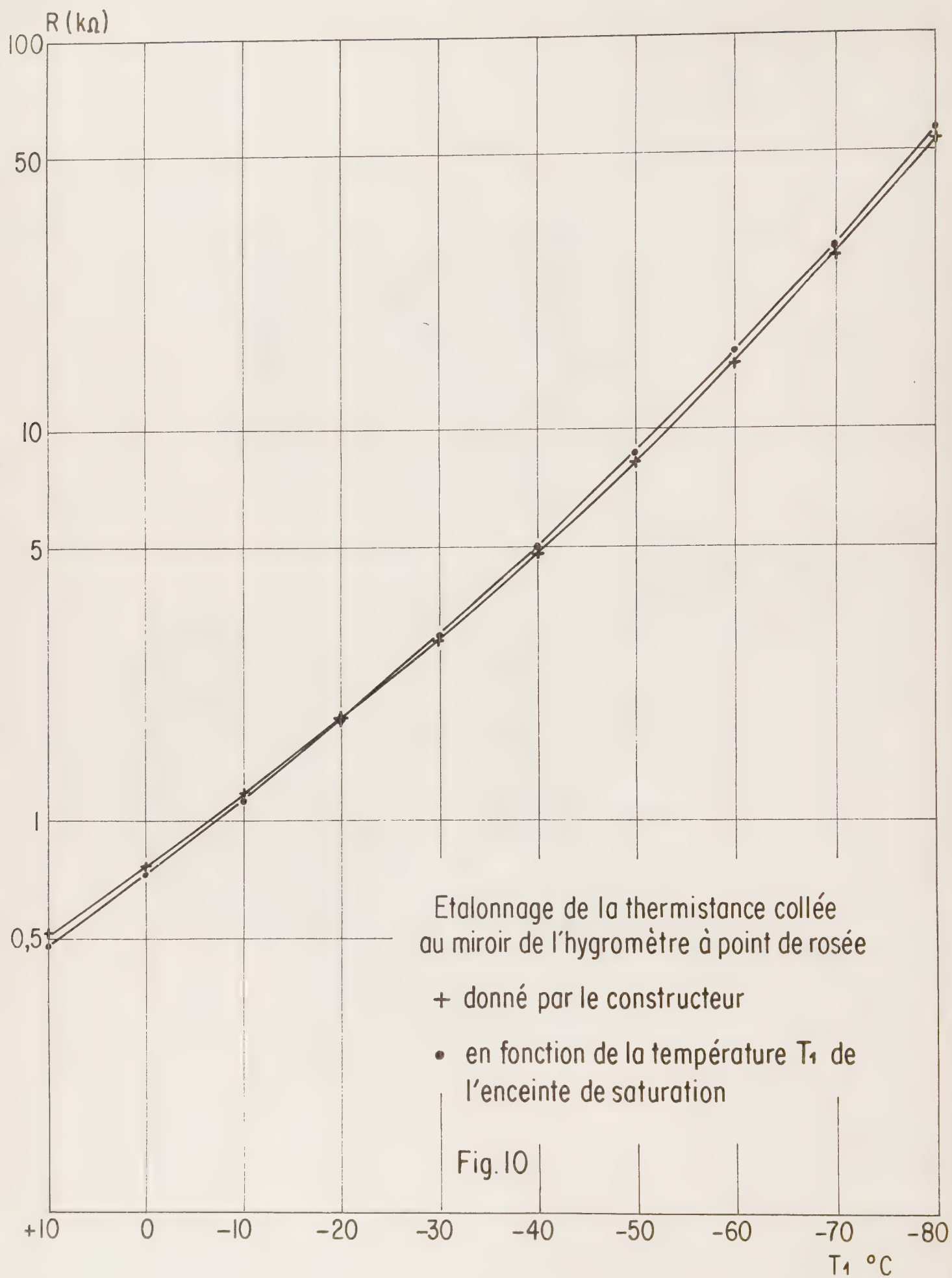
Enceinte de saturation , conception définitive

Fig . 8



Enceinte de mesure en inox

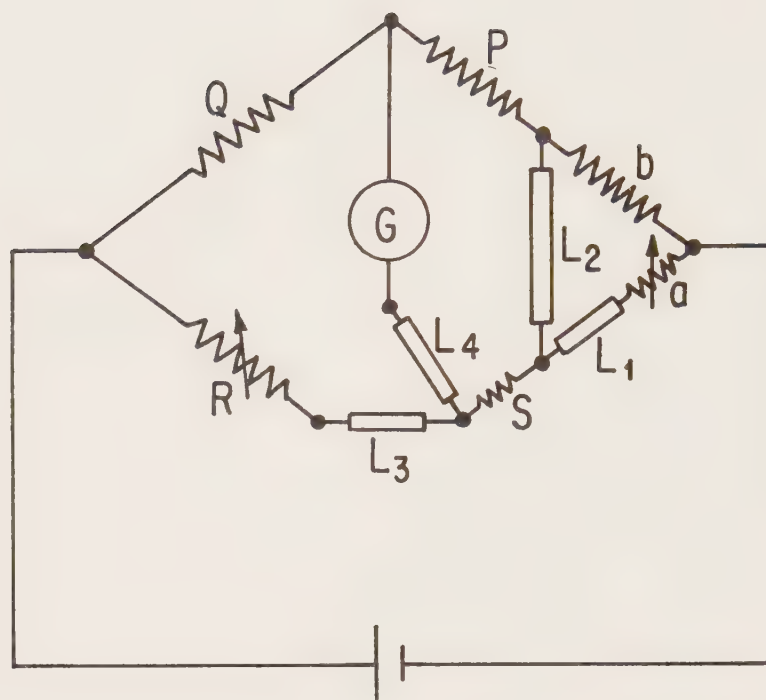
Fig. 9





Montage de la sonde au platine (TINSLEY)

Fig - 11



S est la sonde thermométrique

L_1, L_2, L_3, L_4 les résistances de ses fils de connexion

R est la résistance variable jumelée à a

SCHEMA DU PONT DE SCHMITT (A.O.I.P)

Fig. 12

ERREUR GLOBALE DU SYSTÈME

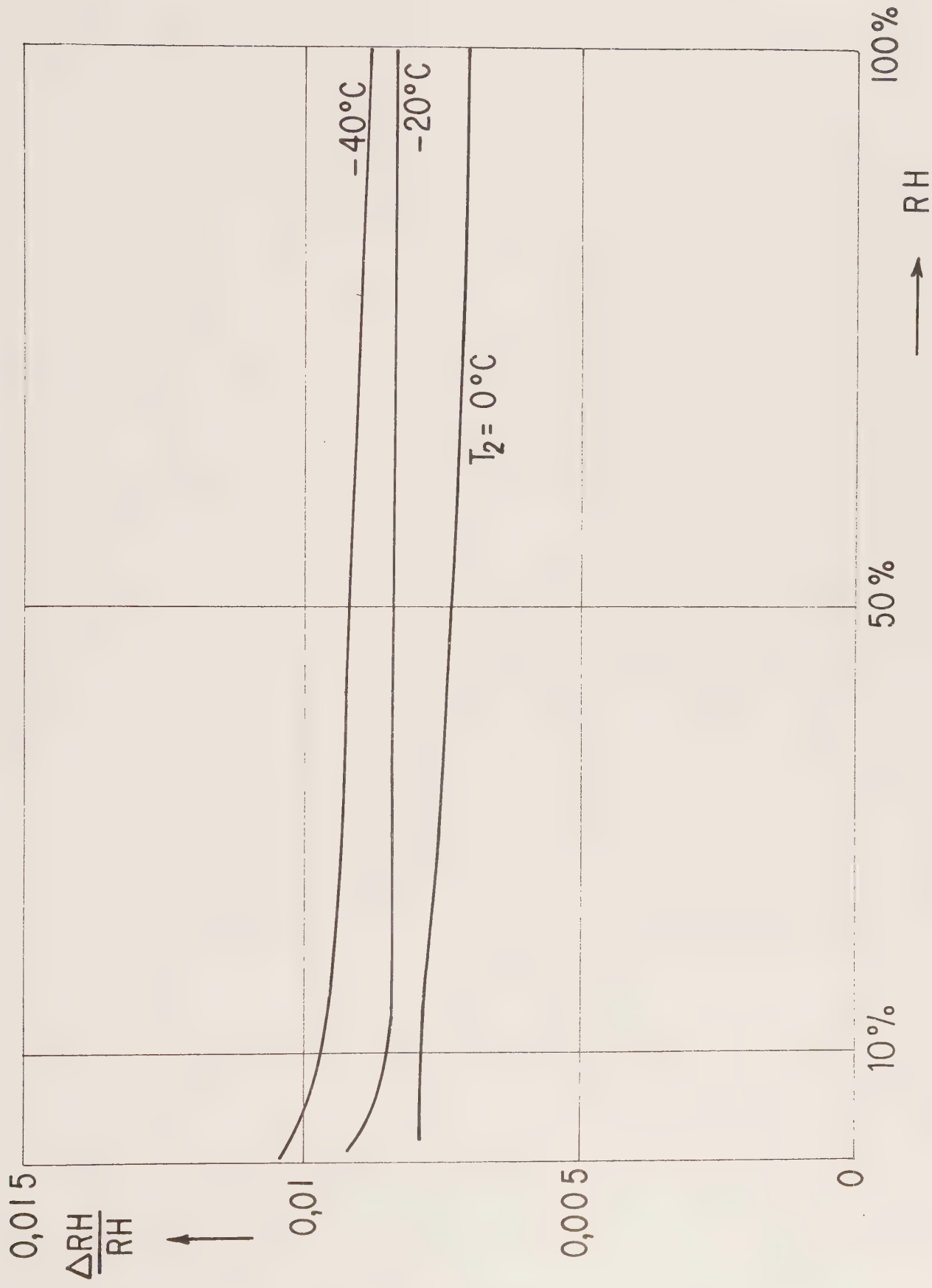
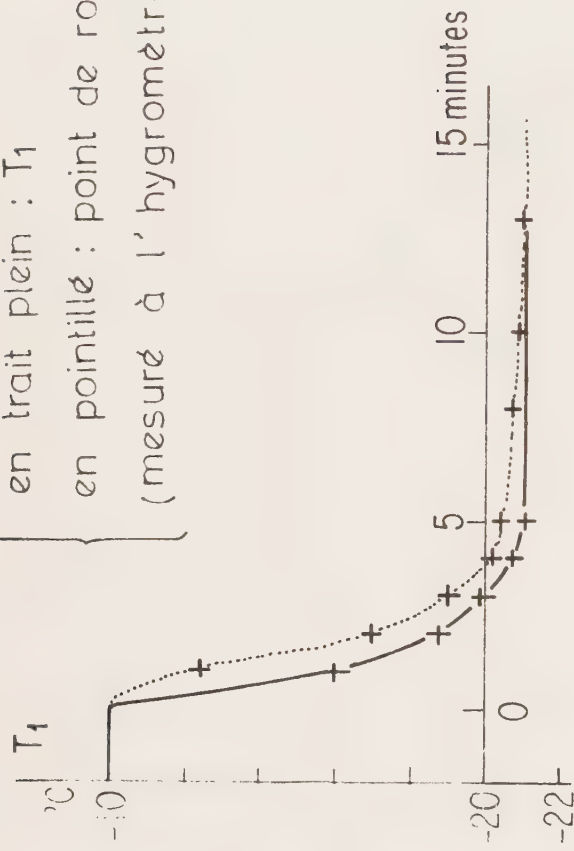
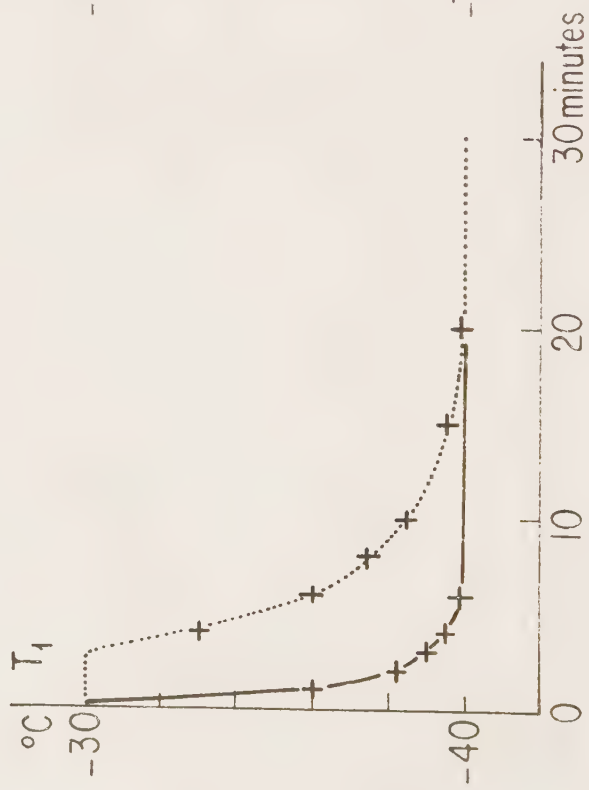
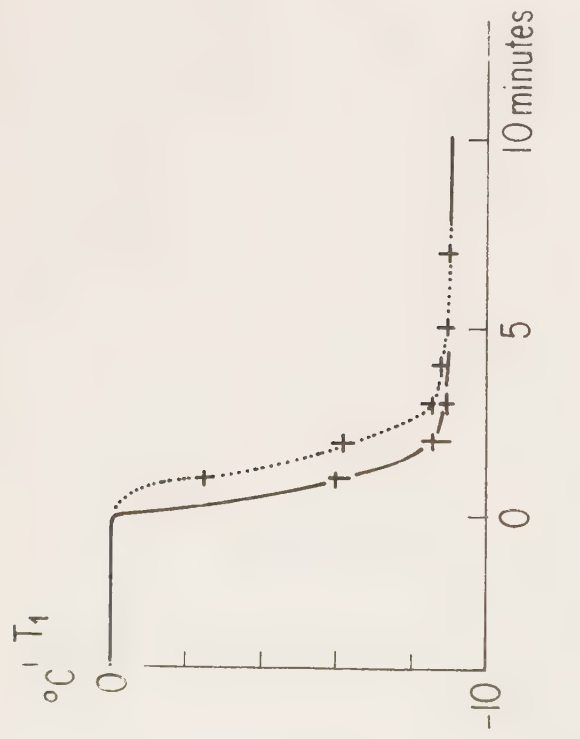


Fig. 13

{ en trait plein : T_1
 en pointillé : point de rosée réel
 (mesuré à l'hygromètre)



Réponse du dispositif à des échelons de température T_1 de 10°C

II - ESSAIS DE CAPTEURS D'HUMIDITE

La diversité des capteurs d'humidité existants montre que le problème de cette mesure est loin d'être résolu. Toutefois la tendance est à l'emploi de l'hygromètre à point de rosée pour les sondages scientifiques de l'atmosphère. Le principe de cet hygromètre a été décrit dans le chapitre précédent et Jean Tardieu au Laboratoire de Météorologie Dynamique a entrepris de réaliser des sondages au moyen d'un tel hygromètre (12).

Le problème était pour nous de trouver une méthode de mesure qui ne nécessite pas un matériel embarqué encombrant. En effet les vols de longue durée des ballons pressurisés "plafonnants" posent des problèmes particuliers :

- les capteurs doivent être suffisamment fiables dans le temps car les vols peuvent être de très longue durée.
 - le vent relatif vu par le ballon par rapport au vent moyen est nul. Les capteurs sont donc soumis au rayonnement solaire, sans ventilation et si l'on ne prend pas de précautions leur température est inconnue et très différente de l'ambiante.
 - pour les sondages météorologiques classiques c'est-à-dire des vols dits "en cloche" les capteurs doivent avoir une réponse rapide. Au contraire pour les vols plafonnants on pourra se contenter d'une constante de temps plus importante si on s'intéresse aux variations lentes du paramètre à un niveau donné.
 - si les vols sont faits à des altitudes fréquentées par les avions, les capteurs et l'électronique associée doivent répondre aux impératifs de la sécurité aérienne. Ainsi, ils doivent présenter vus sous n'importe quel angle une densité superficielle inférieure à quelques g/cm^2 .
- .../...

D'autre part, les ballons ne peuvent emporter qu'une charge utile limitée en poids.

Ainsi, on ne peut utiliser les procédés classiques à point de rosée ou absorption dans l'infra-rouge. D'autre part, les capteurs à absorption de la raie $\text{Ly}\alpha$ ne peuvent être utilisés en haute altitude à cause de l'erreur apportée par les divers constituants de l'atmosphère (13). On a donc été amené à étudier les capteurs utilisant le phénomène d'adsorption.

2.1 - L'adsorption est un phénomène physique lié à l'état de surface d'un matériau et à sa porosité et qui résulte des forces identiques à celles mises en jeu pour la condensation.

On caractérise généralement un adsorbant par ses isothermes d'adsorption, représentation graphique du volume de gaz adsorbé en fonction du rapport de pression partielle à pression saturante, à température constante. Il est bien connu que ces isothermes d'adsorption, pour un gaz donné, ne sont pas toujours reproductibles, un vieillissement de la porosité ou des liaisons chimiques pouvant intervenir (14).

La figure (15) montre les cinq types d'isothermes d'adsorption connus. Le rapport
$$\frac{\text{pression de vapeur}}{\text{pression de vapeur saturante}}$$
 en abscisse représente pour la vapeur d'eau, l'humidité relative.

Ainsi, tout capteur utilisant un matériau adsorbant sera sensible à l'humidité relative et à la température.

Il existe essentiellement deux façons d'utiliser ce phénomène pour des mesures hygrométriques :

- 1) Mesurer la variation d'impédance du matériau hygroskopique
- 2) Mesurer la variation de poids du matériau

On remarque que dans le cas de la mesure d'impédance, le phénomène utilisé est mal connu car il fait intervenir une re-

.../...

lation entre la conductivité et la vapeur d'eau adsorbée.

La mesure de variation de poids, par contre, est directement liée à l'isotherme d'adsorption défini précédemment.

2.2 - Hygristors

Il existe de nombreux capteurs dont l'impédance est sensible à l'humidité relative. Nous avons donc dans un premier temps, effectué une recherche bibliographique pour écarter ceux d'entre eux qui présentent une dérive connue. Les éléments au carbone utilisés couramment pour les sondages météorologiques, par exemple, sont étalonnés juste avant le sondage en raison de cette dérive.

Après enquête et essais, nous avons conclu que, à notre connaissance, tous les capteurs à variation d'impédance disponibles sur le marché, présentaient une dérive inadmissible pour des vols de plusieurs mois. Seul un doute subsistait, et subsiste dans l'esprit de beaucoup d'utilisateurs, en ce qui concerne les hygromètres à oxyde d'Aluminium.

Nous avons donc essayés les capteurs commerciaux de ce type (en particulier capteurs PANAMETRICS, USA et SHAW Angleterre). Il nous a semblé que parmi ceux-ci le capteur SHAW était le plus fiable. Ce capteur se présente sous forme d'un cylindre d'environ 30 mm de long et 3 mm de diamètre. Le matériau hygroscopique déposé sur une première électrode, est recouvert d'une mince couche d'or formant la deuxième électrode. On a constaté que pour certains éléments, cette couche s'effritait en minces pellicules. La technologie est en effet très difficile car l'électrode supérieure doit être perméable aux molécules d'eau, mais doit cependant établir un bon contact électrique. Dans le cas de l'élément PANAMETRICS, ce contact est peu fiable à basse température.

Les figures 16 et 17 montrent les résultats obtenus avec le capteur SHAW ; les capacités parallèles et résistances parallèles équivalentes dépendent de la fréquence, car un pore du matériau

.../...

hygroscopique peut être assimilé à un réseau Série-parallèle de condensateurs et résistances. Le schéma équivalent est donc complexe.

La figure (16) en particulier montre la dérive dans le temps de la mesure (cette dérive est variable selon l'élément mais conserve le même ordre de grandeur que celui représenté sur la figure).

Cette figure montre aussi l'influence de la température.

2.3 - Méthode de micropesée par quartz

Les causes de dérive des éléments à impédance variable ne sont pas toujours bien déterminées par les auteurs.

BOOKER par exemple attribue la dérive de conductivité de l'oxyde d'aluminium à la pénétration lente dans l'oxyde, des ions superficiels (15). Aussi a-t-on pensé que l'on pourrait mieux comprendre le phénomène en utilisant une mesure pondérale de la vapeur d'eau adsorbée : la micropesée par quartz est actuellement couramment utilisée dans les systèmes d'évaporation sous vide pour connaître l'épaisseur de la couche de métal évaporé sur un substrat (16).

W.H. KING a, quant à lui, eu l'idée d'utiliser la sensibilité à la masse d'un quartz pour mesurer l'humidité de l'air : la fréquence du quartz varie avec la masse d'eau adsorbée par un matériau déposé sur le quartz (17). Cette méthode a aussi été utilisée par D.T. GJESSING et Al (18).

Rappelons tout d'abord quelques caractéristiques du phénomène piézoélectrique :

La figure (18) montre un cristal de quartz repéré par rapport à ses axes de symétrie X et Z. La fréquence d'une lame de quartz dépend de son orientation par rapport au cristal (ce qui définit la coupe du quartz), de ses dimensions et du mode de vibration. Au second ordre, il est aussi fonction de la température et de la configuration des électrodes, les quartz qui conviennent à une pesée sont ceux qui vibrent en cisaillement transversal car

.../...

leur fréquence dépend de l'épaisseur de la lame mais aussi de l'épaisseur des couches étrangères couvrant cette lame. De tels quartz sont dits de coupe AT ou BT.

Le champ électrique est appliqué selon l'axe oy et ainsi le quartz vibre en cisaillement transversal. La fréquence propre du quartz est donné par :

$$f = \frac{v_{tr}}{2d} = \frac{N}{d} \quad (2)$$

v_{tr} est la vitesse de propagation de l'onde
d : l'épaisseur de la lame.

$N = \frac{v_{tr}}{2}$: est la "constante de fréquence"

Pour la coupe AT $N = 1670 \text{ khz mm}$

BT $N = 2500 \text{ khz mm}$

en fait pour des lames d'étendue finie, N peut être légèrement différent. On peut considérer ces valeurs comme exactes pour

$\frac{\phi}{d}$ 20 (ϕ diamètre de la lame).

STOCKBRIDGE (19) a montré que la variation de fréquence Δf résultant d'un apport uniforme de masse Δm sur une telle lame de quartz de masse m est de la forme :

$$\frac{\Delta f}{f} = - K \frac{\Delta m}{m} \quad (K = \text{constante}) \quad (3)$$

soit, $\Delta f = - k \Delta m$ k étant une constante propre du quartz.

Ainsi, on peut lier directement les isothermes d'adsorption d'un matériau à la réponse en humidité relative d'un quartz recouvert de ce même matériau.

La variation de fréquence sera donc une fonction de l'humidité relative et de la température. Pour une mesure d'humidité

.../...

de l'atmosphère en ballon plafonnant il faudra donc mettre les quartz à l'abri du rayonnement solaire et dans des conditions telles que l'on puisse connaître leur température. Voyons comment appliquer ce procédé.

Répartition de la couche adsorbante

L'équation (3) suppose une répartition uniforme de la masse m répartie sur toute la surface de la lame de quartz. Toutefois, expérimentalement (20) (21); il a été montré que seule une surface de recouvrement située au centre de la lame a une influence sur la fréquence. En pratique, il suffit de recouvrir les électrodes du quartz par le matériau adsorbant choisi.

Epaisseur optimale

La couche déposée doit être mince compte tenu du fait que la masse totale ajoutée sur le quartz ne doit pas perturber le fonctionnement de celui-ci (par l'abaissement du coefficient de qualité donc de l'acuité de résonnance, l'apparition de fréquences parasites ...)

Orientation du cristal

On choisit un quartz de coupe AT car il possède une sensibilité à la température très faible, et l'angle de coupe pourra être choisi de façon à ce que la variation de fréquence avec la température soit minimale dans la zone d'utilisation (fig. 19). Au besoin, il est possible d'appairer des quartz ayant une réponse fréquence température identique.

La figure (20) donne ce que l'on obtient avec les quartz standard qui ont été utilisés pour les divers essais.

Choix de la fréquence

$$\text{On a vu (2)} \quad \frac{\Delta f}{f} = -K \frac{\Delta m}{m}$$

$$\text{soit } \frac{\Delta f}{f} = - K f \frac{\Delta m}{s(2h) \rho}$$

s : surface du quartz

2h : épaisseur du quartz

ρ : densité du quartz

$$\text{D'autre part } \frac{N}{2h} = f$$

d'où $\frac{\Delta f}{\Delta m}$ est donc directement proportionnel à f^2 .

Il faut donc choisir un quartz de fréquence la plus élevée possible. Les différents auteurs (17) (20) (22) admettent que 10 MHz est la limite supérieure qui permette de piloter convenablement un oscil-
lateur associé.

Vieillissement

Dans la littérature on trouve de nombreux résultats concernant le vieillissement des quartz, mais ceux-ci étant scellés sous vide. Nous avons étudié la dérive d'un quartz à l'air libre, on trouve environ 1×10^{-6} par mois.

Influence de la pression

Habituellement les quartz sont utilisés scellés sous vide. Pour les mesures sur ballons, ils seront utilisés à l'air libre et pourront être soumis à des variations de pression. Aussi nous avons étudié l'influence de la pression dans un air parfaitement sec, sur un quartz piézoélectrique de série et un même quartz dont les électrodes étaient couvertes de gel de silice (sensible à la vapeur d'eau), pour ces essais nous avons réalisé le montage de la figure (21).

Les résultats obtenus sont reportés sur la figure (22), des essais similaires ont été faits par Michel et Perez (23). On trouve :

$$\Delta f_{\text{expérimental}} = \Delta f(p) - \Delta f(x) - \Delta f(m)$$

.../...

$\Delta f(m)$: variation de fréquence due à l'adsorption

$\Delta f(p)$: effet de la pression sur le module d'élasticité du quartz.

$\Delta f(X)$: effet du rayonnement acoustique transmis à l'atmosphère par les vibrations mécaniques du quartz, qui revient à une augmentation de la masse virtuelle des électrodes.

D'après STOCKBRIDGE (23) on trouve :

$$\frac{1}{f} \left[\Delta f(p) - \Delta f(X) \right] = 8 \times 10^{-10} \text{ torr}^{-1}$$

$$\Delta f(p) - \Delta f(X)$$

soit de 1000 à 100 mb ; $\frac{\Delta f(p) - \Delta f(X)}{f} = 0,54 \times 10^{-6}$

En fait dans notre expérience Δf diminue lorsque la pression augmente, $\Delta f(m)$ qui traduit l'effet d'adsorption est donc prépondérant.

Influence de la vapeur d'eau sur un quartz standard

Nous avons étudié l'influence de la vapeur d'eau sur un quartz ordinaire avec électrodes de nickel, l'expérience a été faite à 0°C et -20°C (figure 23). Si l'on veut diminuer l'erreur résultante pour un quartz qui servirait de référence on couvrira ce quartz d'électrodes d'or, l'or étant beaucoup moins adsorbant que le nickel.

Dans la pratique, on procèdera par une mesure de différence de fréquence entre deux quartz placés dans les mêmes conditions, l'un étant sensible à l'humidité, l'autre servant de référence. Les données énoncées ci-dessus montrent donc qu'il est possible d'utiliser cette méthode pour faire des mesures en ballon.

Essais d'adsorbants

2.3.1 - Gel de silice

Nous avons tout d'abord, sur les conseils du Dr. KING, procédé aux essais du gel de silice. Les isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau ont la forme donnée par la figure (24) : la

courbe 1 correspond au premier cycle et les courbes 2 et 3 aux cycles suivants, en principe reproductibles.

La gel de silice présente donc une adsorption permanente représentée par V_0 et qui correspond à un phénomène chimique. Toutefois le phénomène comporte une hystérésis importante.

Pour réaliser le dépôt sur les électrodes nous avons utilisé un gel sous forme de dispersion colloïdale (NALCOAG-USA). Ce gel se dépose facilement au pinceau sur l'électrode du quartz standard à condition de refroidir fortement le quartz, la quantité de gel déposé étant déterminée par la variation résultante de fréquence du quartz.

Pour ces essais, la fréquence des quartz était d'environ 9 MHz. La variation de fréquence en fonction de l'humidité relative à température constante est donnée par la figure (25).

On remarque que la variation totale de fréquence est assez importante pour être facilement exploitable, mais la dérive dans le temps est considérable. De plus, au bout d'un certain temps, la sensibilité diminue en même temps que la dérive. D'autre part, on a remarqué que l'hystérésis pouvait atteindre 10% en RH, à -20°C .

Certains auteurs (24) ont montré que, si l'on chauffe le silicagel à haute température et sous vide, la forme de l'isotherme d'adsorption est linéarisée et l'hystérésis éliminée. Nous avons donc fait subir à certains quartz un chauffage de 200°C sous 10^{-4} mm de mercure. On obtient bien comme prévu une réponse linéarisée mais l'excursion de fréquence devient trop faible pour être exploitable.

2.3. 2 - Quartz DUPONT DE NEMOURS

Des essais similaires ont été réalisés avec un quartz traité par la Société DUPONT DE NEMOURS et utilisé dans un appareil de mesure commercialisé (Dupont 510 moisture Analyser).

La figure (26) donne la réponse du capteur à 0°C et -20°C .

.../...

On remarque que ce capteur est très sensible. Toutefois son utilisation présente quelques inconvénients. En effet, lorsque le quartz est soumis à une humidité relative proche de 100%, la sensibilité semble devenir infinie : la fréquence du quartz diminue constamment et dans des proportions très importantes pendant plusieurs heures jusqu'à atteindre la valeur critique d'amortissement du quartz qui provoque l'arrêt d'oscillation.

Ce phénomène est dû sans doute au fait que le produit DUPONT est soluble dans l'eau ; à 100% on assiste donc à une dissolution lente du produit qui correspond à une adsorption incessante d'eau.

Pour des valeurs d'humidité relative inférieure à 100% on assiste à un phénomène similaire quoique considérablement amorti : ainsi pour une variation brusque d'humidité relative la fréquence du quartz varie rapidement vers sa valeur correspondant au nouvel équilibre puis dérive lentement, cette dérive pouvant durer plusieurs heures.

Ces différentes observations permettent de comprendre la raison pour laquelle l'appareil DUPONT est tel que les quartz sensibles sont asséchés toutes les 30 secondes et soumis à l'air humide les 30 secondes suivantes et ainsi de suite.

On ne peut donc utiliser ce capteur de façon simple pour un modèle embarquable sur ballon.

Le phénomène observé a été signalé par les spécialistes de l'étude de l'adsorption et est attribué à la superposition de l'adsorption physique rapide à l'adsorption chimique ; ou à la lente pénétration des molécules dans des fins pores.

D'autre part, Marchegraber et Grote (25) ont mis en évidence la même phénomène pour les capteurs à éléments au carboné.

.../...

2.3.3 - Oxyde d'aluminium

Les propriétés adsorbantes de l'Oxyde d'Aluminium sont connues depuis longtemps. De nombreux auteurs, depuis AMBASCHER et JASON en 1953 ont essayé d'utiliser ces propriétés pour réaliser un capteur de mesure d'humidité par variation d'impédance d'une couche d'oxyde formée sur une électrode d'aluminium (15) (26) (27) (28) (29) (30) (31) (32).

Ainsi les conditions optimales d'oxydation anodique ont pu être déterminées. Toutefois cette sorte de capteurs ne donne pas encore de résultats satisfaisants quant à la stabilité à long terme (Cf. 2.2). On a vu que BOOKER attribue la dérive de leur conductivité à la pénétration lente dans l'oxyde des ions superficiels. La méthode de micropesée a l'avantage encore dans ce cas d'utiliser le matériau de façon inerte.

La réalisation de tels quartz pose de nombreux problèmes technologiques : il faut déposer sur le quartz de l'aluminium en guise d'électrode, puis oxyder anodiquement cet aluminium sur une épaisseur convenable.

Les électrodes d'un quartz doivent respecter certaines normes d'épaisseur et de dimension pour que celui-ci oscille correctement :

On définit la dimension critique des électrodes par le nombre de BECHMANN $\frac{L}{2h}$, rapport de la dimension L, dans une direction donnée par rapport aux axes du cristal, du dépôt qui sert d'électrode, et de l'épaisseur de la lame de quartz 2h. En deçà de ce nombre il n'y aura pas apparition de fréquences parasites, les conditions d'oscillation étant convenables.

MINDLIN (33) a montré que la surface qui satisfait au critère de BECHMANN dans toutes les directions a pour contour une courbe très voisine de l'ellipse (cas de vibration en cisaillement transversal). Pour un quartz de coupe AT le rapport des axes principaux est de 1,26.

.../...

En pratique, on déposera des électrodes circulaires de diamètre inférieur ou égal au plus petit axe de l'ellipse de MINDLIN.

$$\text{On trouve : } L = 2,8 \frac{(2h)^{3/2}}{(2e)^{1/2}} \left(\frac{\rho_q}{\rho_e} \right)^{1/2}$$

où ρ_e est la densité des électrodes, ρ_q la densité du quartz, $2e$ est l'épaisseur totale des deux électrodes.

Cette expression donne donc le diamètre critique des électrodes en fonction de la fréquence (par $2h$) du matériau à déposer et de son épaisseur.

D'autre part, la loi qui lie la variation de masse ajoutée sur un quartz à sa variation de fréquence

$$\frac{\Delta f}{f} = - K \frac{\Delta m}{m} \quad \text{est linéaire c'est-à-dire } K \text{ constant et}$$

≈ 1 , si la variation de masse ne dépasse pas environ 1% de la masse totale du quartz (21).

Cette condition impose donc l'ordre de grandeur de la masse totale dont on peut charger le quartz, et par conséquent l'épaisseur de métal admissible pour une fréquence donnée.

Par exemple, un quartz de fréquence 3 MHz a une épaisseur

$$2h = \frac{N}{f} = 570 \text{ } \mu\text{m}$$

Si l'aluminium était uniformément réparti sur le quartz, l'épaisseur admissible serait donc d'environ 6 μm (en effet la densité de l'aluminium $\approx$ densité du quartz).

Comme en réalité, les électrodes couvrent généralement une superficie inférieure à la moitié de la surface totale, on

.../...

admettra une épaisseur totale d'aluminium de $12 \mu\text{m}$ pour le calcul du diamètre critique L des électrodes correspondantes.

On trouve dans ce cas $L \leq 7,8 \text{ mm}$ ce qui est parfaitement compatible.

Aussi, comme il est nécessaire d'avoir une épaisseur d'aluminium suffisante pour l'oxydation, 3 MHz semble être la fréquence maximale qui permette de faire fonctionner le quartz dans de bonnes conditions.

C'est en tous cas la fréquence qui a été choisie pour les essais.

Le dépôt d'aluminium en couche épaisse sur des quartz est délicat à obtenir, et nécessite une sous-couche d'adhérence de Titane qui servira en même temps pour la connection.

Ce dépôt a été fait, par pulvérisation cathodique (Société ALCATEL). En réalité, divers essais ont été réalisés entre 7 et $15 \mu\text{m}$ d'aluminium déposé sur une face du quartz. L'autre face du quartz comportant une simple électrode de Titane. La photo de la figure (26bis) montre un quartz dans sa configuration définitive.

Des premiers essais d'oxydation ont été réalisés en courant continu par PECHINEY (Voreppe). Ces essais ont donné des couches extrêmement peu sensibles. Aussi par la suite a-t-on réalisé des oxydations en courant alternatif, ceci au CENG à Grenoble : en effet une équipe du L.A.S.P. étudie actuellement la mise au point de capteurs à oxyde d'aluminium à impédance variable, et a donc pu nous conseiller.

D'autre part, nos résultats intéressaient cette équipe puisqu'ils donnaient l'allure des isothermes d'adsorption.

Les courbes de la figure (27) montrent la comparaison des résultats obtenus pour différentes conditions d'oxydation.

On remarque que l'excursion de fréquence obtenue dans le meilleur cas (courbe 3) est insuffisante particulièrement entre 0 et 50% d'humidité relative.

.../...

Les courbes de la figure (28) montrent pour le quartz le plus sensible obtenu, la dérive des caractéristiques, à température constante, pendant les trois premiers mois des capteurs. Elles permettent aussi d'estimer l'influence de la température du capteur.

Ainsi on remarque que la dérive des caractéristiques est très importante pour tous les capteurs réalisés. Par contre, l'hystérésis est d'autant plus faible que l'élément considéré est moins sensible. Pour une petite portion de caractéristique l'hystérésis est négligeable dans tous les cas.

Les courbes de la figure (29) sont une démonstration de la sensibilité de telles couches d'oxyde d'aluminium à l'humidité relative et à la température et non pas, comme certains utilisateurs le pensent encore, au point de rosée.

Ainsi l'oxydation directe n'a pas permis de fabriquer une couche d'oxyde d'aluminium suffisamment sensible bien que cela soit sans doute réalisable.

Mais notre expérience aidant nous pensons que nous n'arriverons pas à obtenir des couches suffisamment stables pour des vols de longue durée; du moins si cela est possible cela demanderait de longues et patientes recherches qui devraient être faites par un laboratoire spécialisé des phénomènes de surfaces. En effet, il manque une connaissance approfondie des phénomènes physico-chimiques et une recherche théorique parallèle est la seule voie qui nous semble avoir des possibilités d'aboutir. Jusqu'à présent les diverses recherches dans le domaine des capteurs d'humidité à couche adsorbante ont été faites avec trop d'empirisme, si bien que le doute règne toujours quant aux résultats optimistes annoncés dans certaines publications, ce qui amène chacun à vérifier...

Une voie, toutefois dans ce domaine, qui n'a pas encore été exploitée est l'activation de couches apparemment insensibles, par traitement à l'autoclave.

.../...

2.3.4 - Essais d'activation par traitement à l'autoclave.

Les travaux récents de ERMOLENKO et KORUNAYE (34) ont montré que le passage en autoclave de couches d'oxyde d'aluminium et d'oxyde de Titane, sous atmosphère de vapeur d'eau, augmente considérablement l'activité d'adsorption de ces matériaux. Etudiant la variation d'activité entre 150 et 270°C, les auteurs ont montré que les premières heures de traitement étaient les plus efficaces. Ils ont conclu que la méthode de passage en autoclave était efficace pour le réglage de la porosité de l' Al_2O_3 et du TiO_2 et des mélanges de ces composants, et constituait aussi une méthode de vieillissement des matériaux.

Ne disposant que d'un autoclave montant à 120°C, les essais que nous avons réalisés ont donc été faits à 120°C pendant 5 heures.

Les quartz à oxyde de Titane réalisés oscillent vers 7 MHz et possèdent des électrodes de Titane (réalisées par la SAT) (35).

Ces électrodes ont été oxydées par oxydation anodique (Péchiney) soit sur une face, soit sur les deux faces suivant les cas.

L'oxydation anodique a été réalisée dans un bain d'acide sulfurique à 230 g/l et à 20°C, sous une tension de 25 volts continu pendant 5 minutes.

Tels quels ces quartz sont pratiquement insensibles à la vapeur d'eau, la variation de fréquence obtenue entre 10 et 90% étant de 55 Hz (pour une fréquence centrale de 7 MHz).

Toutefois le passage en autoclave à 120°C pendant 5 heures, d'un tel quartz confirme les résultats de ERMOLENKO et Al, en effet la figure (30) montre l'effet d'un tel traitement.

On remarque toutefois que l'effet d'activation n'est pas permanent et disparaît après un mois et demi. Ceci provient peut-être du fait que les conditions d'autoclavage étaient en dessous de celles indiquées par ERMOLENKO et Al.

.../...

Des essais similaires ont été réalisés avec des quartz à oxyde d'aluminium. La figure (31) montre les résultats obtenus : on remarque que la sensibilité de la couche est augmentée vers les basses humidités alors qu'elle reste identique au delà de 60%. Cela est très intéressant car le défaut de nombreuses couches d'oxyde d'aluminium est leur trop grande sensibilité au voisinage de 100% pour une sensibilité trop faible pour des humidités plus basses.

Un résultat curieux toutefois est que après autoclavage la fréquence centrale du quartz à Al_2O_3 augmente ce qui montre que le traitement a allégé le matériau oxydé. Dans le cas d'autoclavage de TiO_2 ou de SiO_2 par contre la fréquence centrale des quartz correspondants diminue, ce qui correspond bien à une augmentation de masse par formation d'hydroxydes.

La figure 32 montre les résultats obtenus pour un quartz à Silicagel qui avait perdu sa sensibilité par vieillissement : on constate que le quartz retrouve son activité après autoclavage. La variation de fréquence avec l'humidité relative étant identique à celle d'un quartz frais, mais la fréquence centrale étant plus faible. Toutefois on a constaté sur ce quartz régénéré un phénomène de dérive dans le temps de même ordre de grandeur que pour le même quartz fraîchement préparé.

Ainsi les essais en autoclave semblent être intéressants, mais nous ne disposons pas d'un autoclave permettant de reproduire les conditions indiquées par ERMOLENKO et Al. Toutefois, nous avons montré que de tels traitements pourraient avoir une action importante sur l'activité des couches hygroscopiques.

De nombreux essais resteraient à faire.

CONCLUSION

Ce travail a permis de présenter un instrument d'étalonnage absolu des capteurs hygrométriques dans les conditions d'un sondage météorologique étendu jusqu'à la stratosphère : ce dispositif permet en effet de produire dans une enceinte d'essai, une humidité relative contrôlée à 1% près et ajustable pour toute température comprise entre + 20 et - 60°C.

D'un autre côté, l'étude systématique de l'adsorption de la vapeur d'eau dans différentes conditions d'humidité et de température, sur une variété de couches adsorbantes, n'a pas permis de mettre en évidence un véritable équilibre. Il est certain que les capteurs proposés commercialement, notamment les éléments à l'oxyde d'aluminium, et les couches d'oxyde d'aluminium fabriquées spécialement pour cette étude, ont montré une stabilité progressivement plus satisfaisante à court terme (quelques jours). Mais il semble bien exister une sorte de contradiction entre les qualités de sensibilité et de stabilité requises d'un bon capteur : il est possible de soumettre une couche adsorbante à des traitements de nature à améliorer sa sensibilité mais seulement aux dépens de la stabilité de l'"équilibre" et inversement.

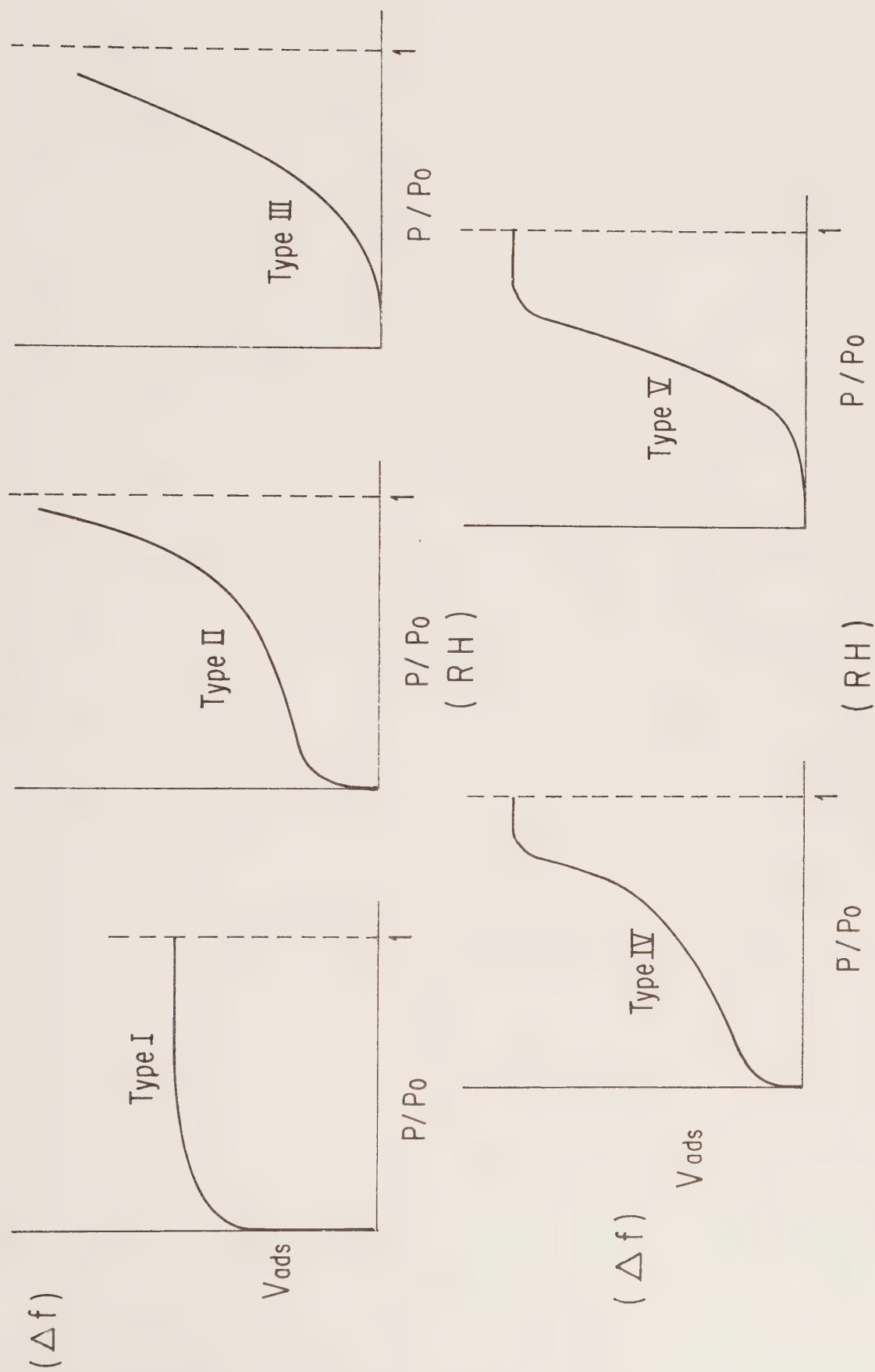
Une restriction doit être faite cependant au sujet des procédés d'étuvage à haute température (autoclave) des couches d'oxyde d'aluminium proposés récemment.

A cette restriction près, on conclut donc qu'aucune substance adsorbante connue actuellement n'est le siège d'un véritable équilibre physico-chimique stable entre les phases

.../...

vapeur et eau adsorbée. L'"équilibre" dépend en effet d'une manière critique de l'état de surface de la couche et évolue sensiblement dans le temps (quelques jours). Le seul équilibre véritable demeure donc celui de la phase vapeur avec l'une des deux phases condensées eau liquide ou glace.

Pour cette raison, on oriente actuellement nos projets vers l'utilisation simultanée d'un capteur hygrométrique à adsorption conventionnel et d'un hygromètre à point de rosée permettant, la nuit seulement, de recalibrer systématiquement le premier.



Les 5 types d'isothermes d'adsorption. (d'après Brunauer, Emmet et Teller)

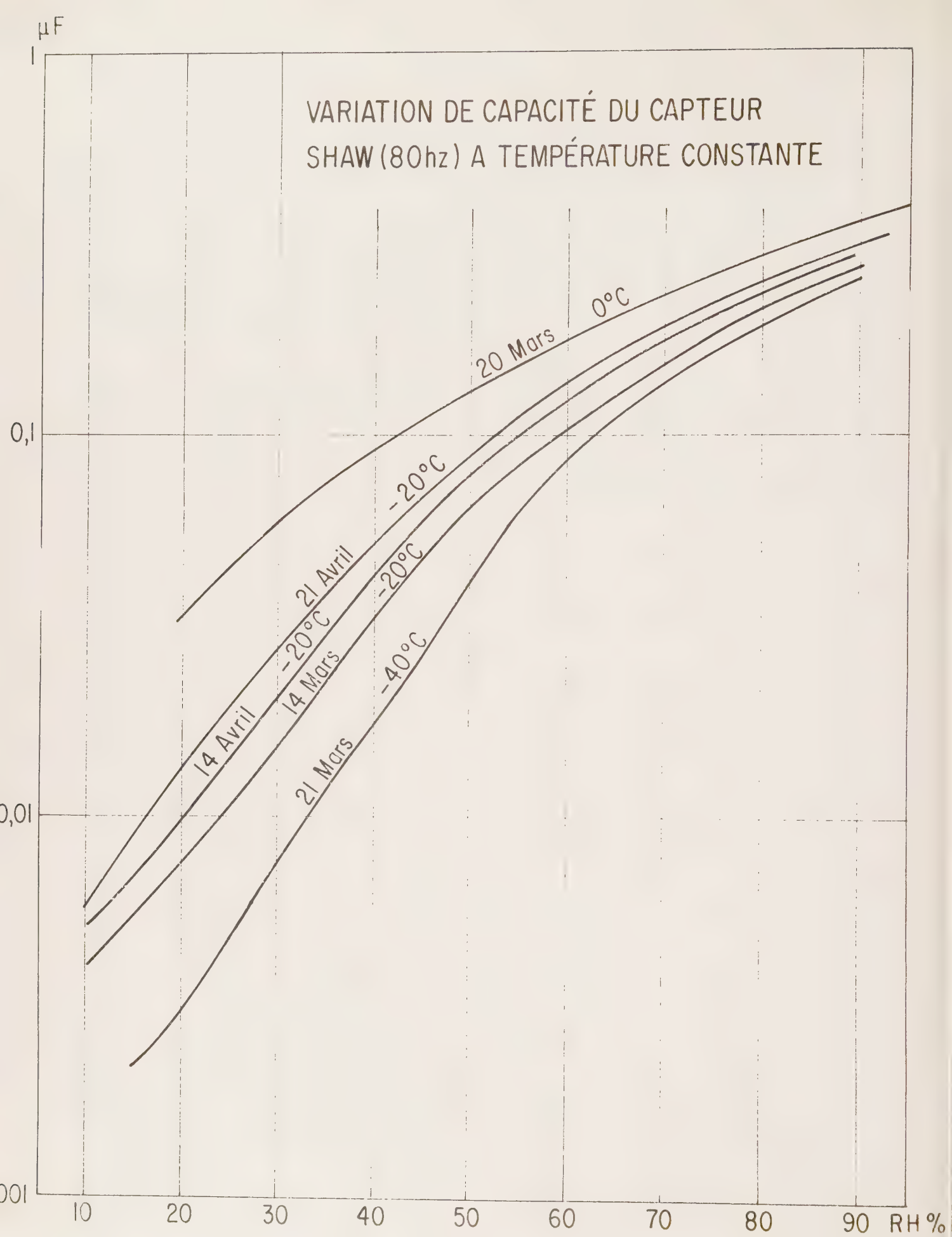


Fig. 16

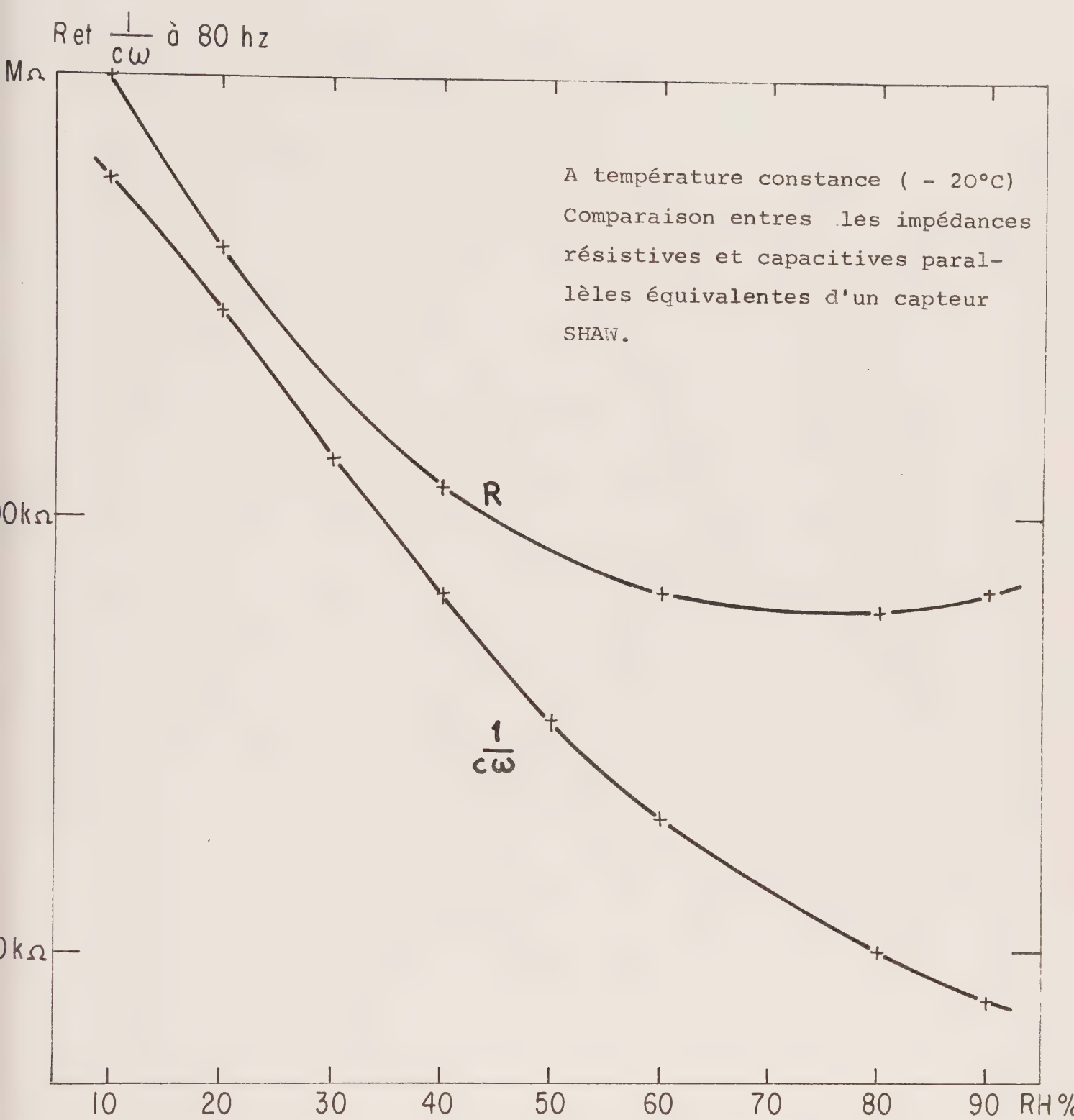


Fig. 17

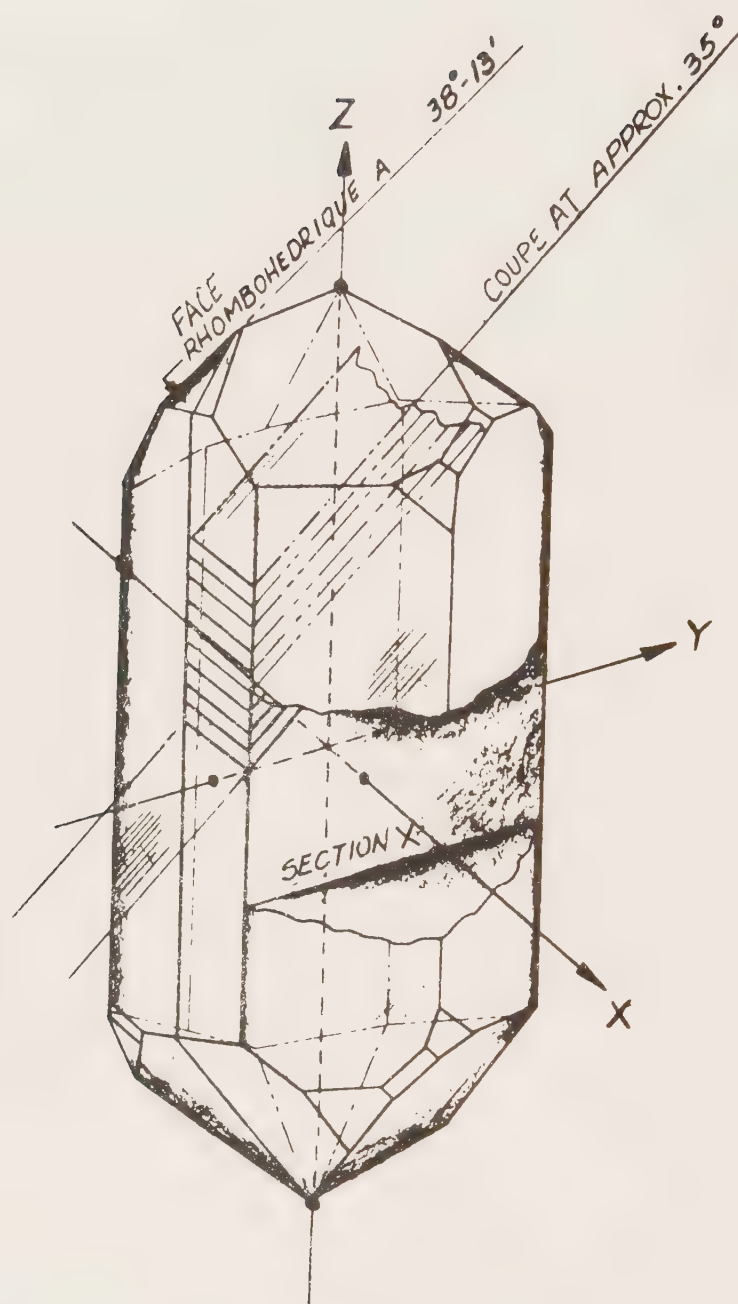


Fig. 18

extrait de Manufacturing Guide for AT
type units - Clearinghouse
PB 171 839

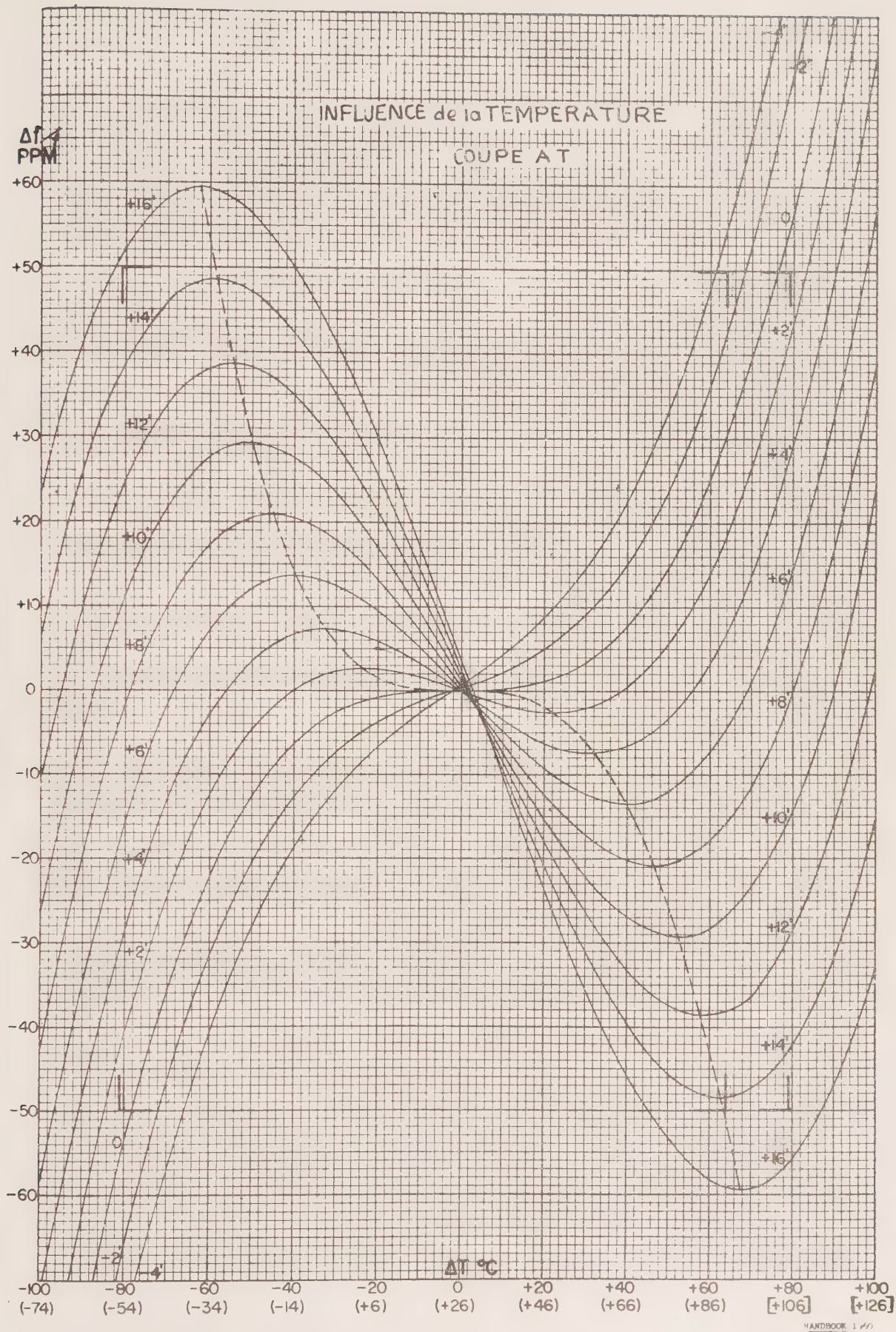


Fig. 19

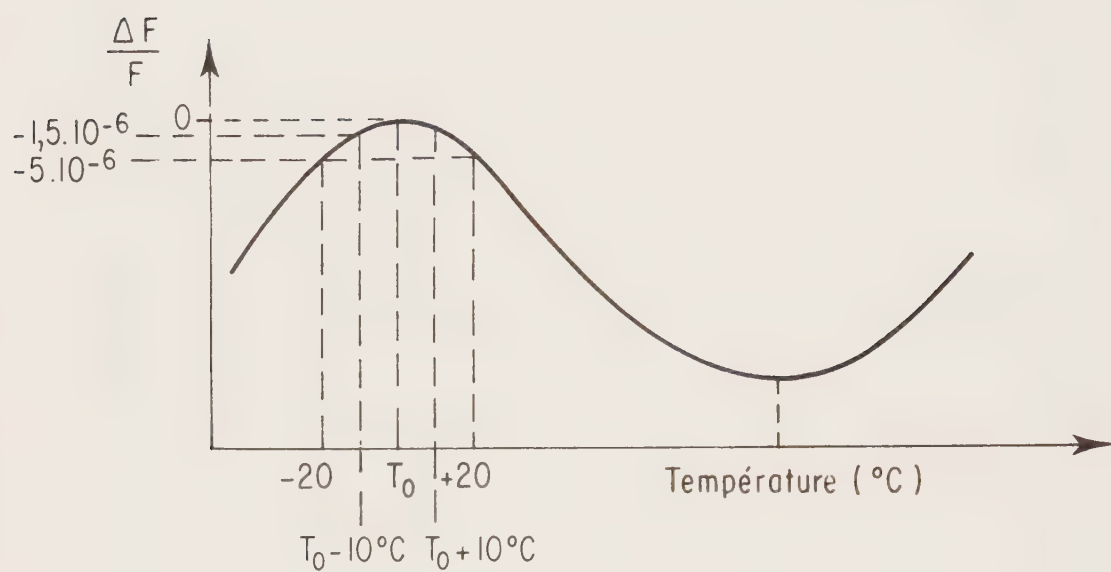


Fig. 20

Influence de la température sur un quartz standard

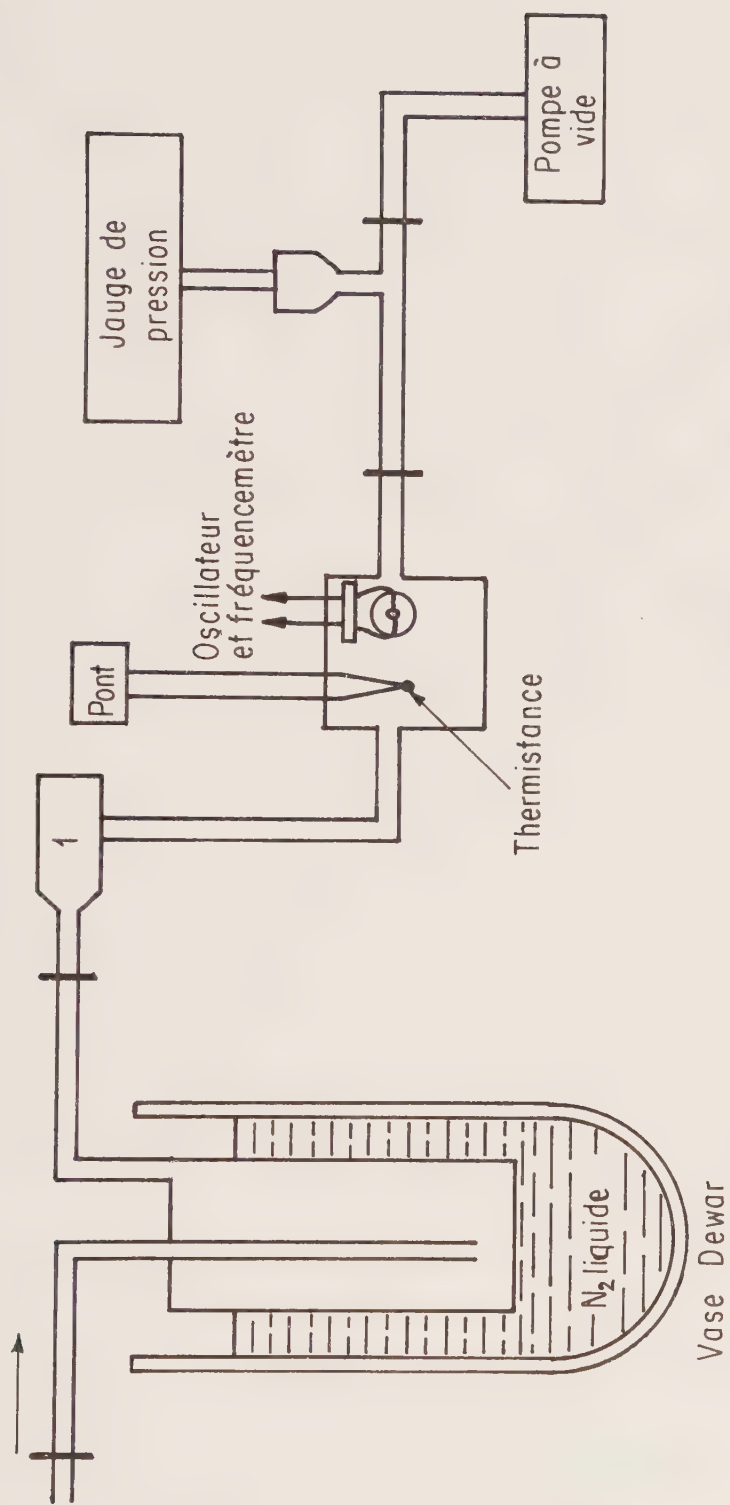


Fig.21

La fuite réglable 1 permet d'obtenir la pression désirée d'air sec, l'eau étant piégée dans l'enceinte plongée dans l'azote liquide.

La thermistance permet d'apprécier les variations de température auxquelles est soumis le quartz et de faire des corrections éventuelles sur la fréquence mesurée.

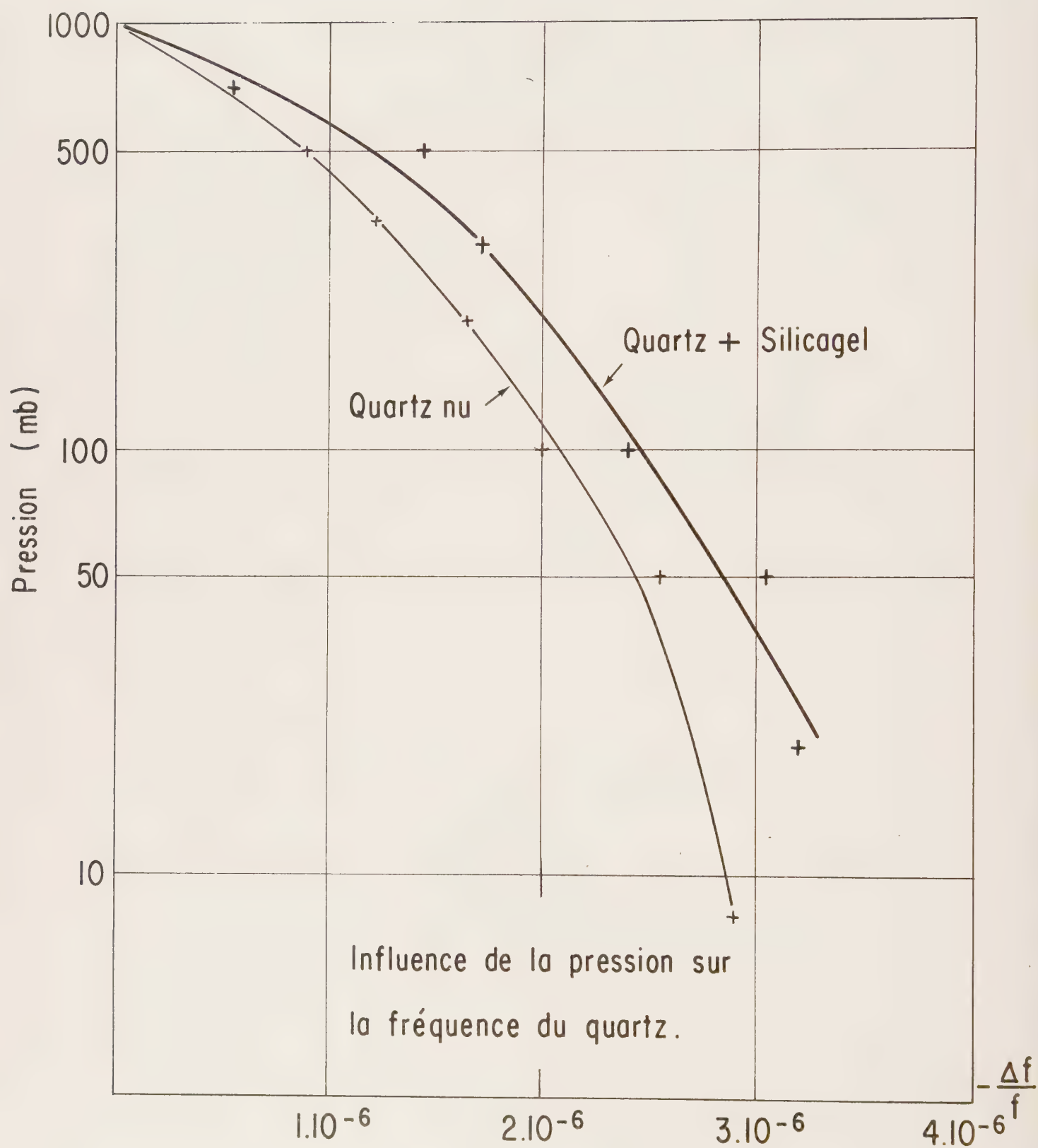
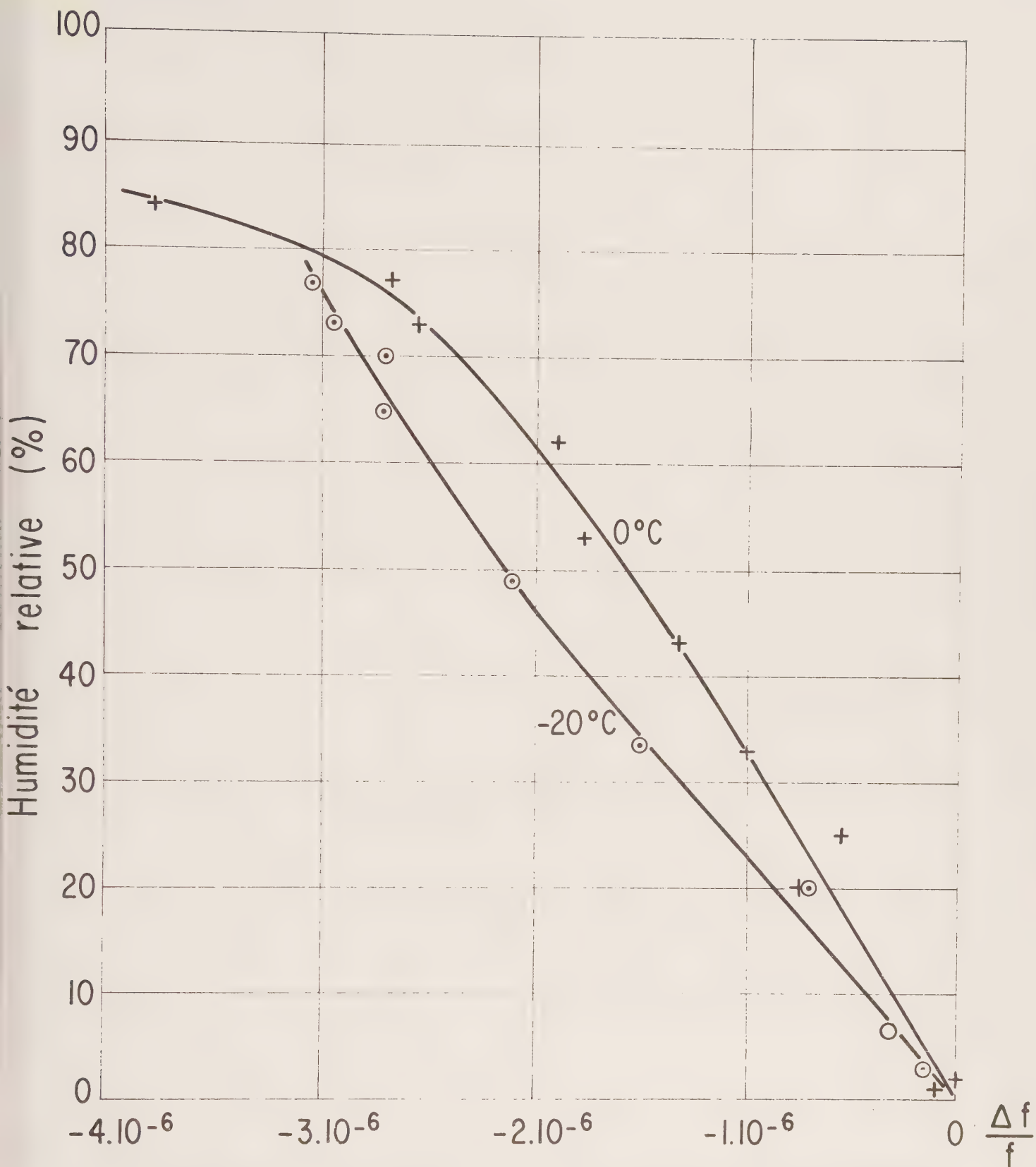
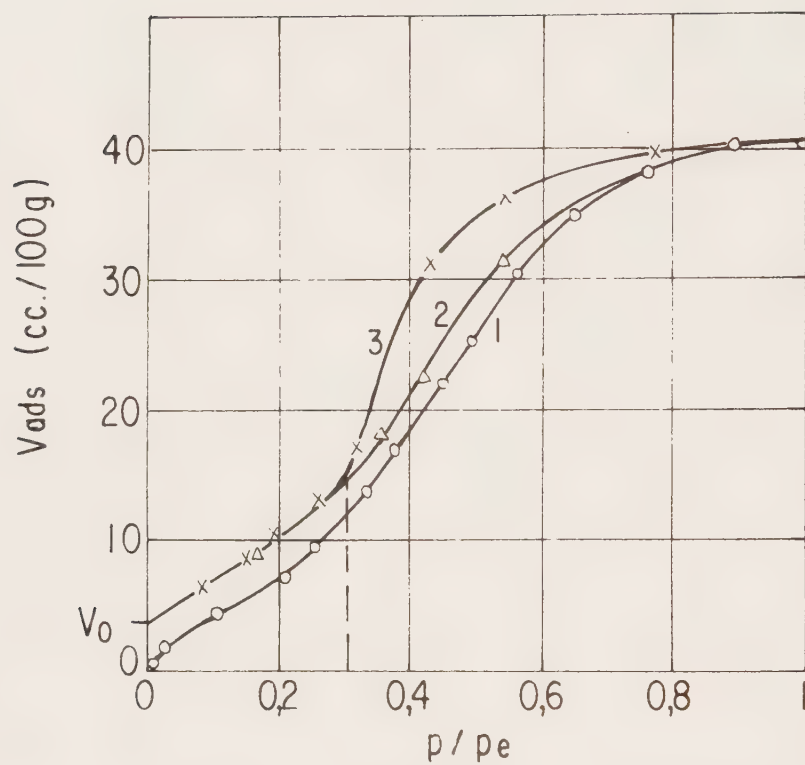


Fig. 22



Influence de la vapeur d'eau, à température constante,
sur un quartz à électrodes de nickel.

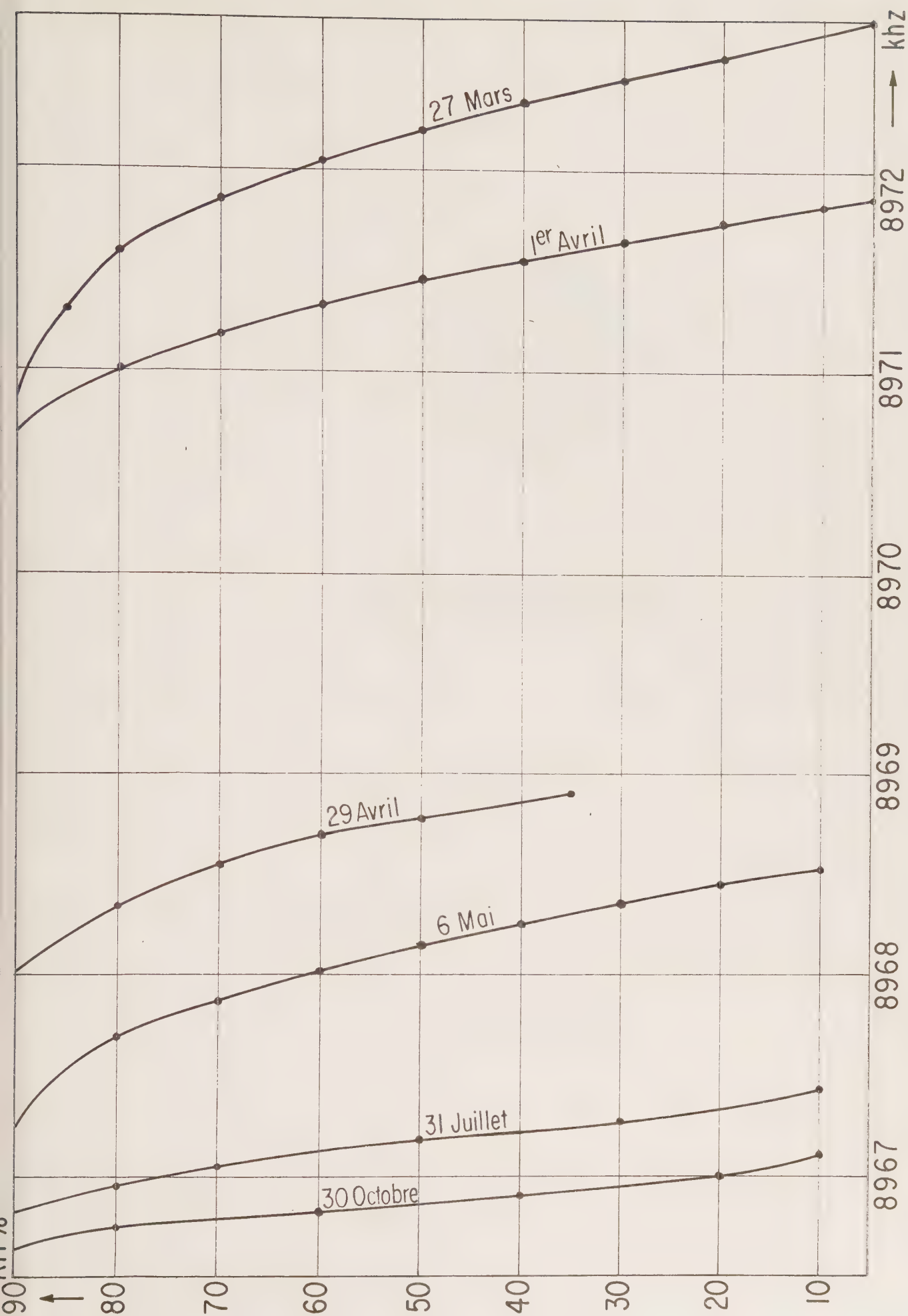
Fig. 23



Adsorption de l'eau par le Silicagel

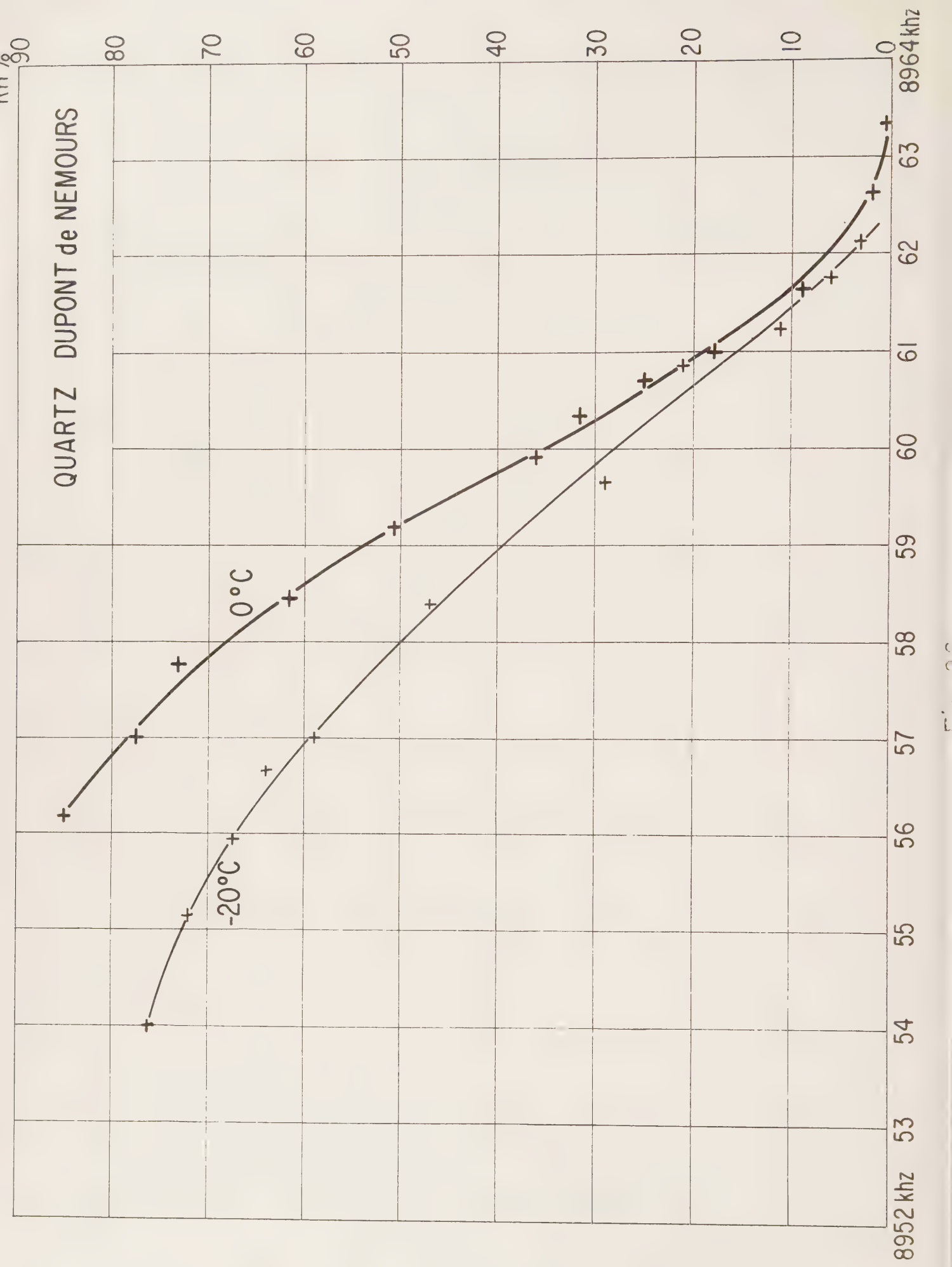
(extrait de Physical adsorption
of gases and vapors. Brunauer)

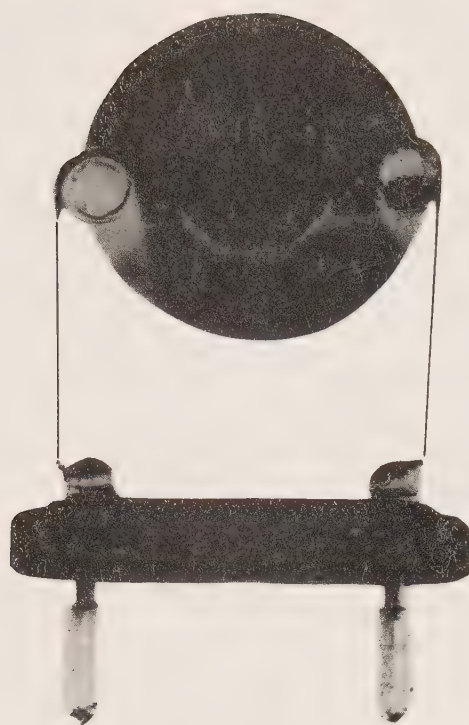
Fig. 24



SENSIBILITÉ D'UN QUARTZ AU GEL DE SILICE A TEMPÉRATURE CONSTANTE - 20°C

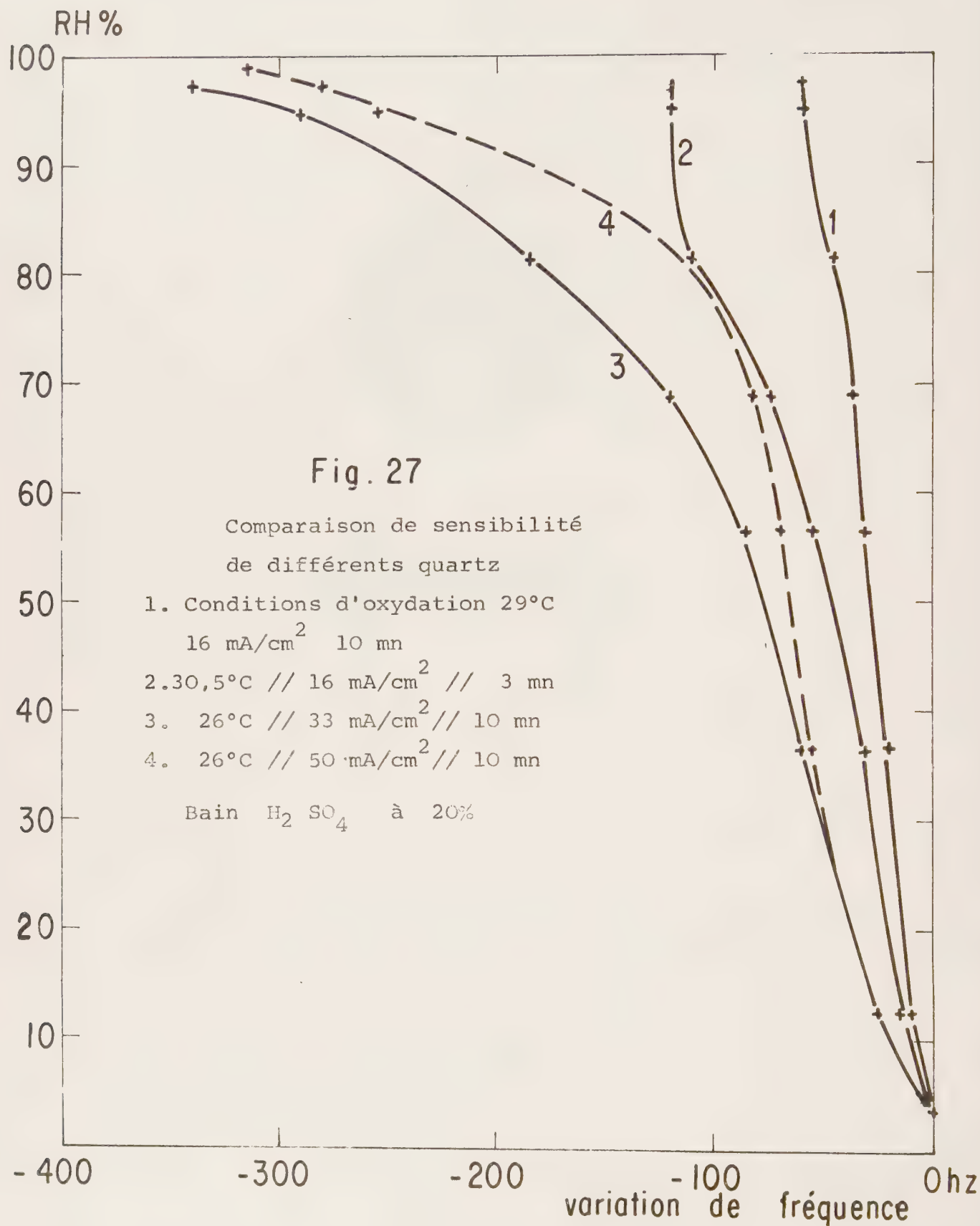
(Quartz préparé le 25 Mars) Fig. 25





Quartz avec électrode d'oxyde d'aluminium de
pastille centrale correspond à la partie oxydée

Fig. 26 bis



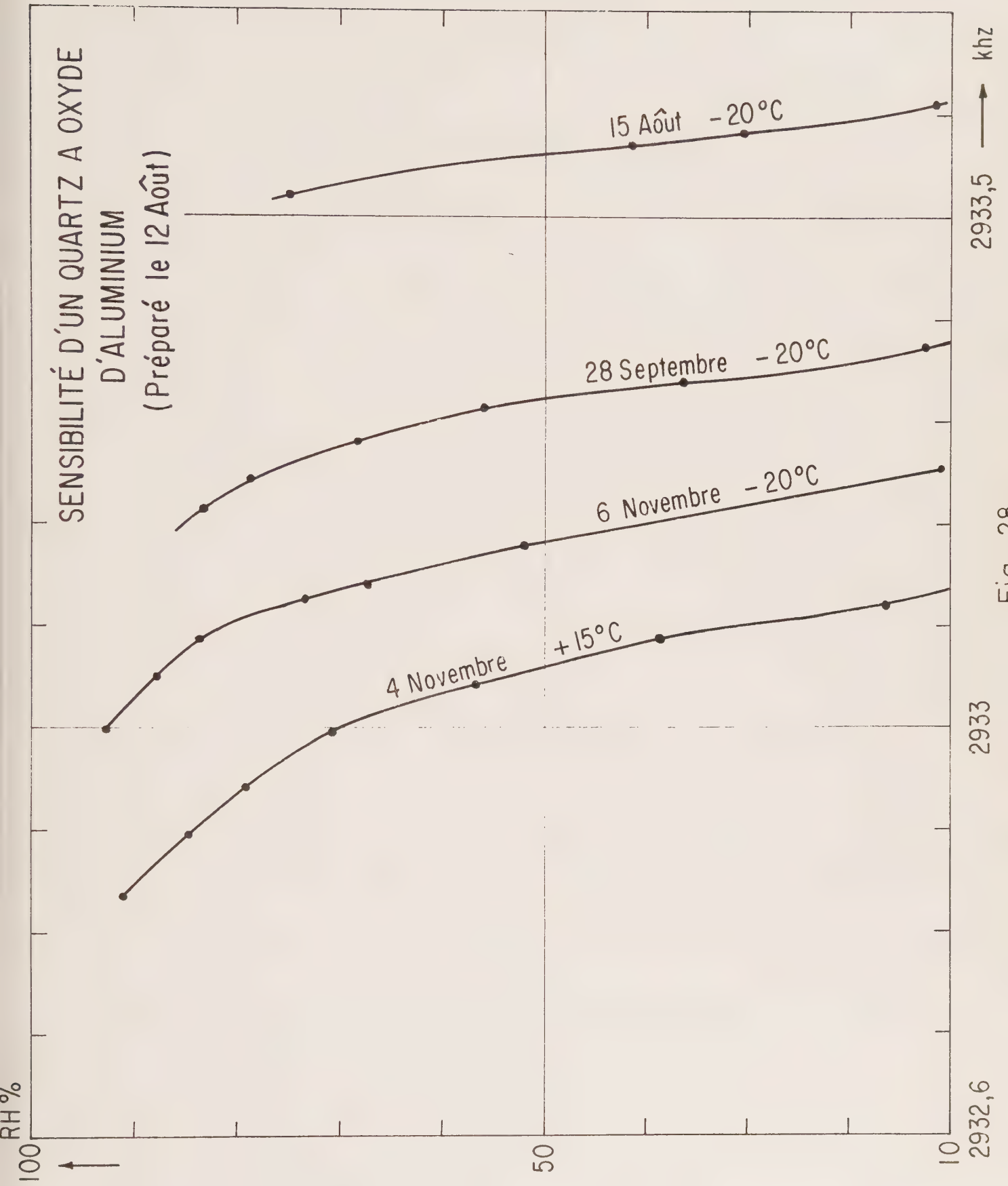


Fig. 28

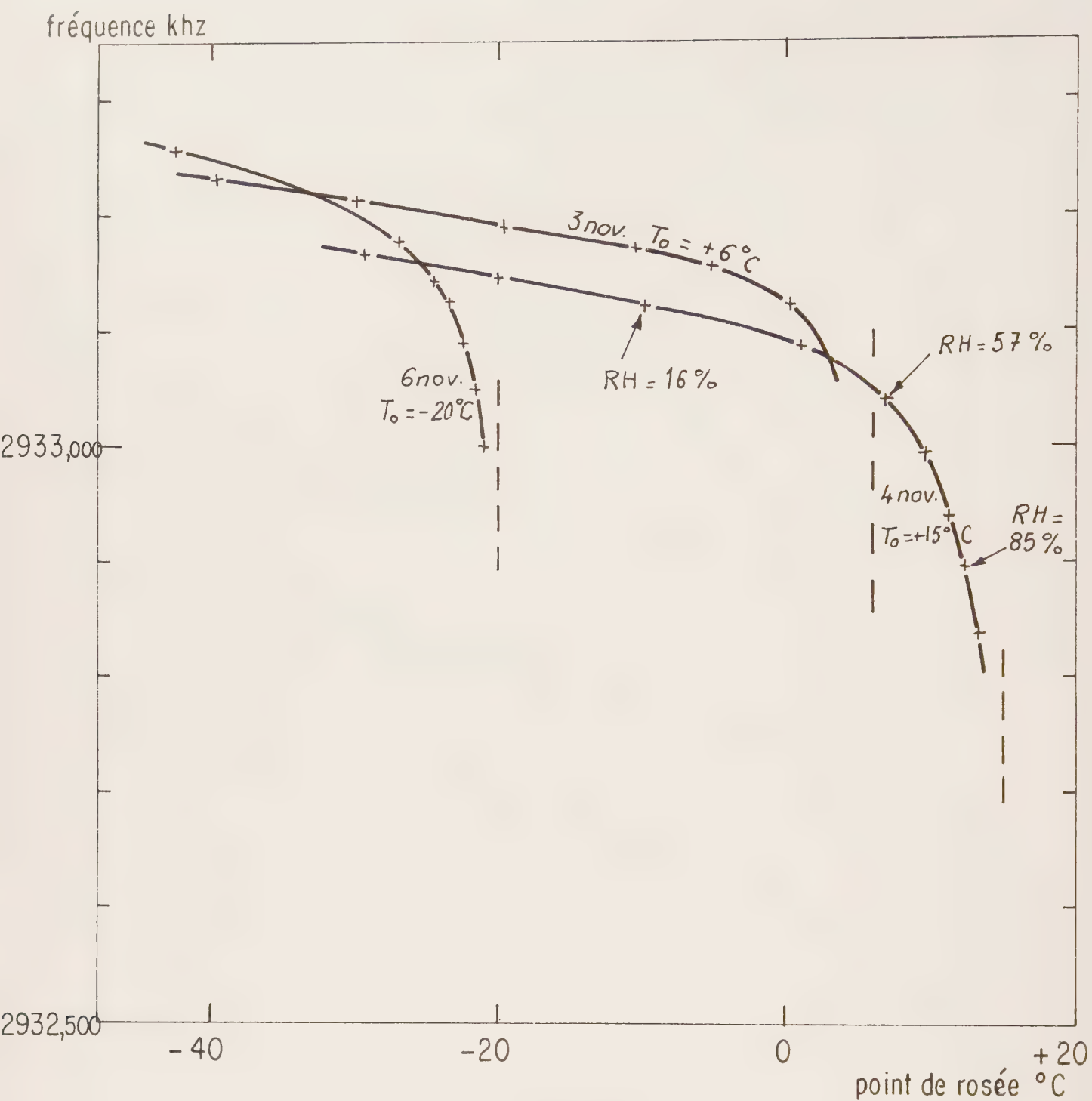
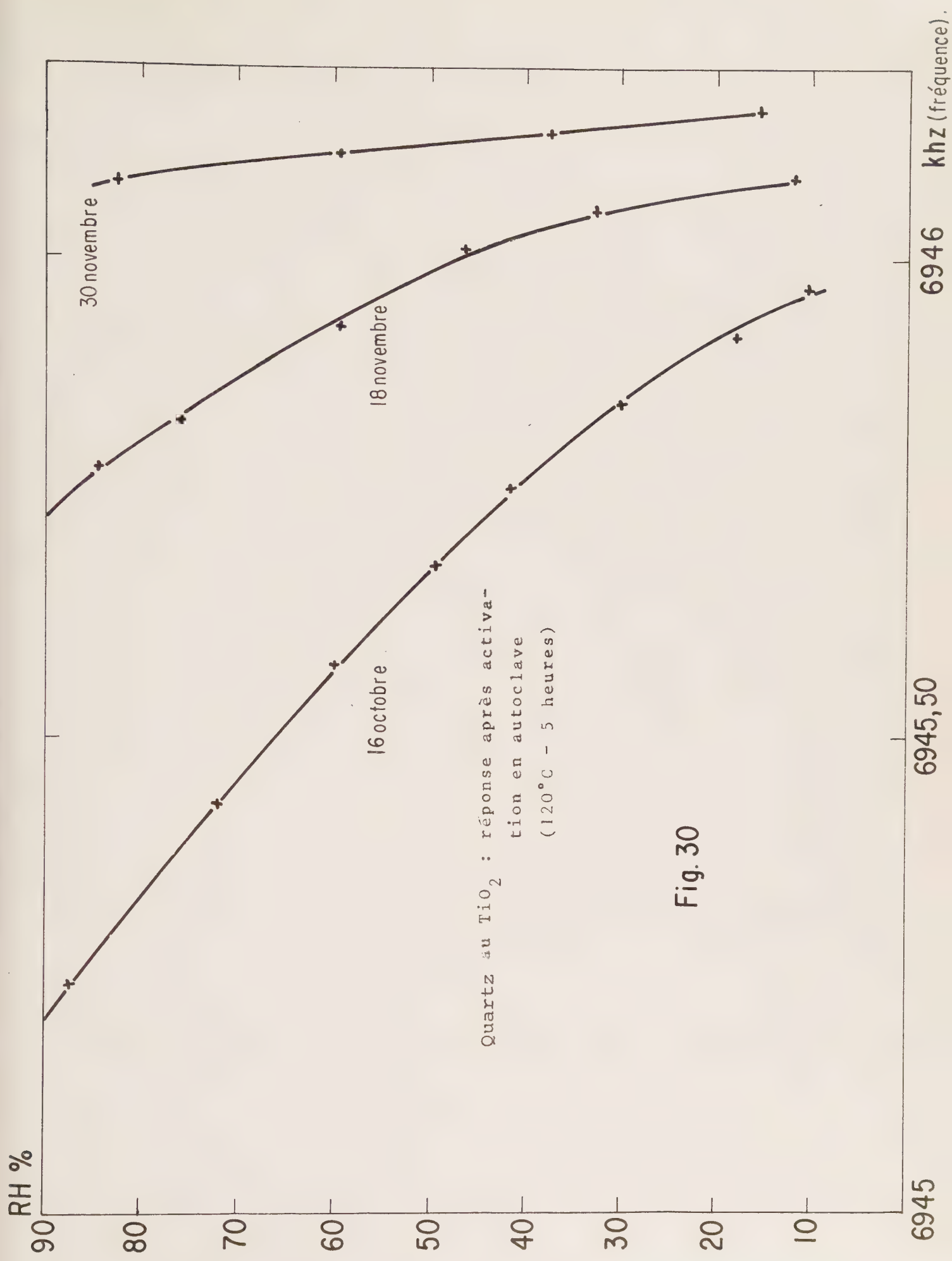
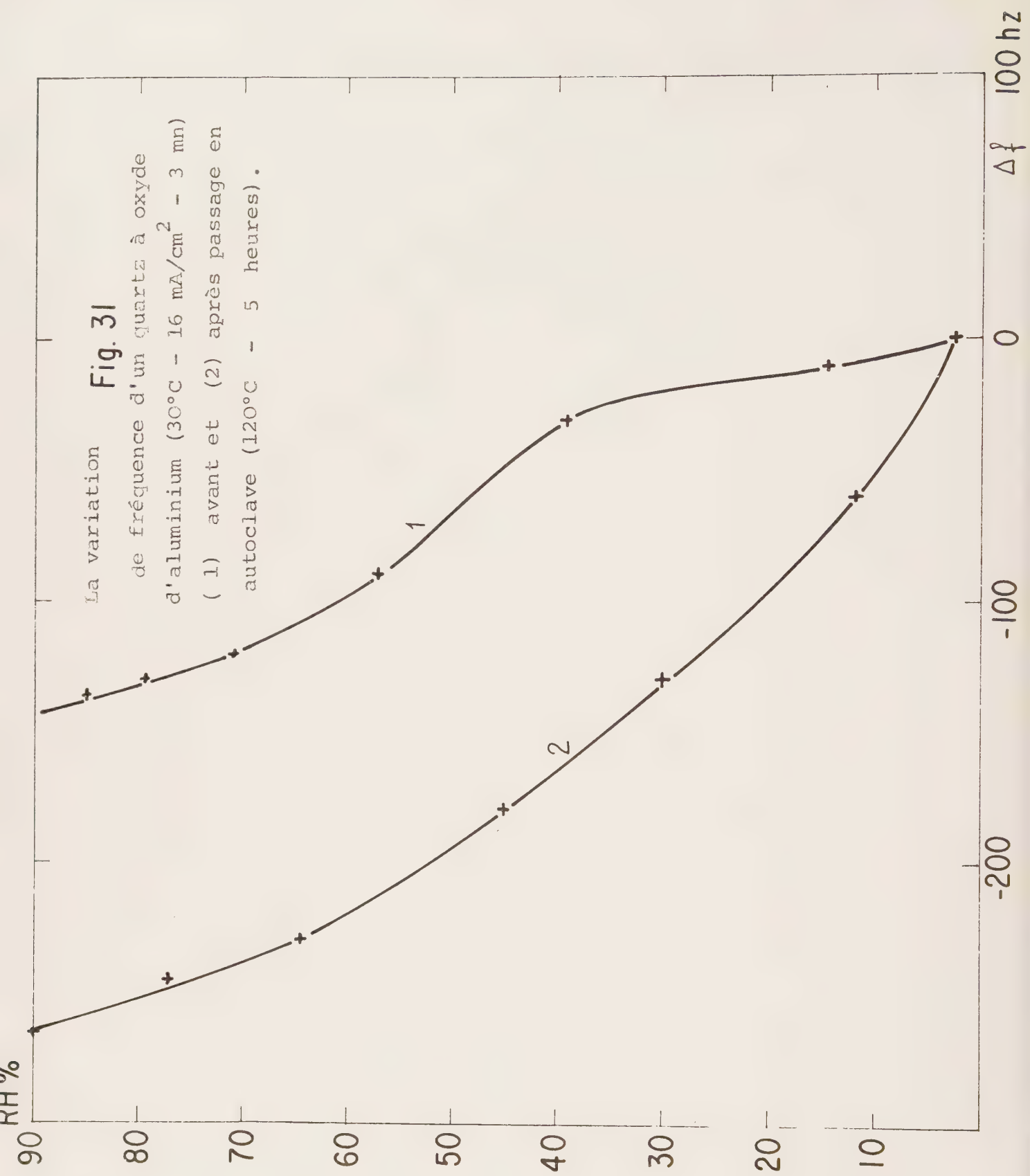


Fig.29

Fréquence d'un quartz Al_2O_3 ($33 \text{ mA/cm}^2 - 10 \text{ mn}$)
 en fonction du point de rosée, à température
 constante du quartz.





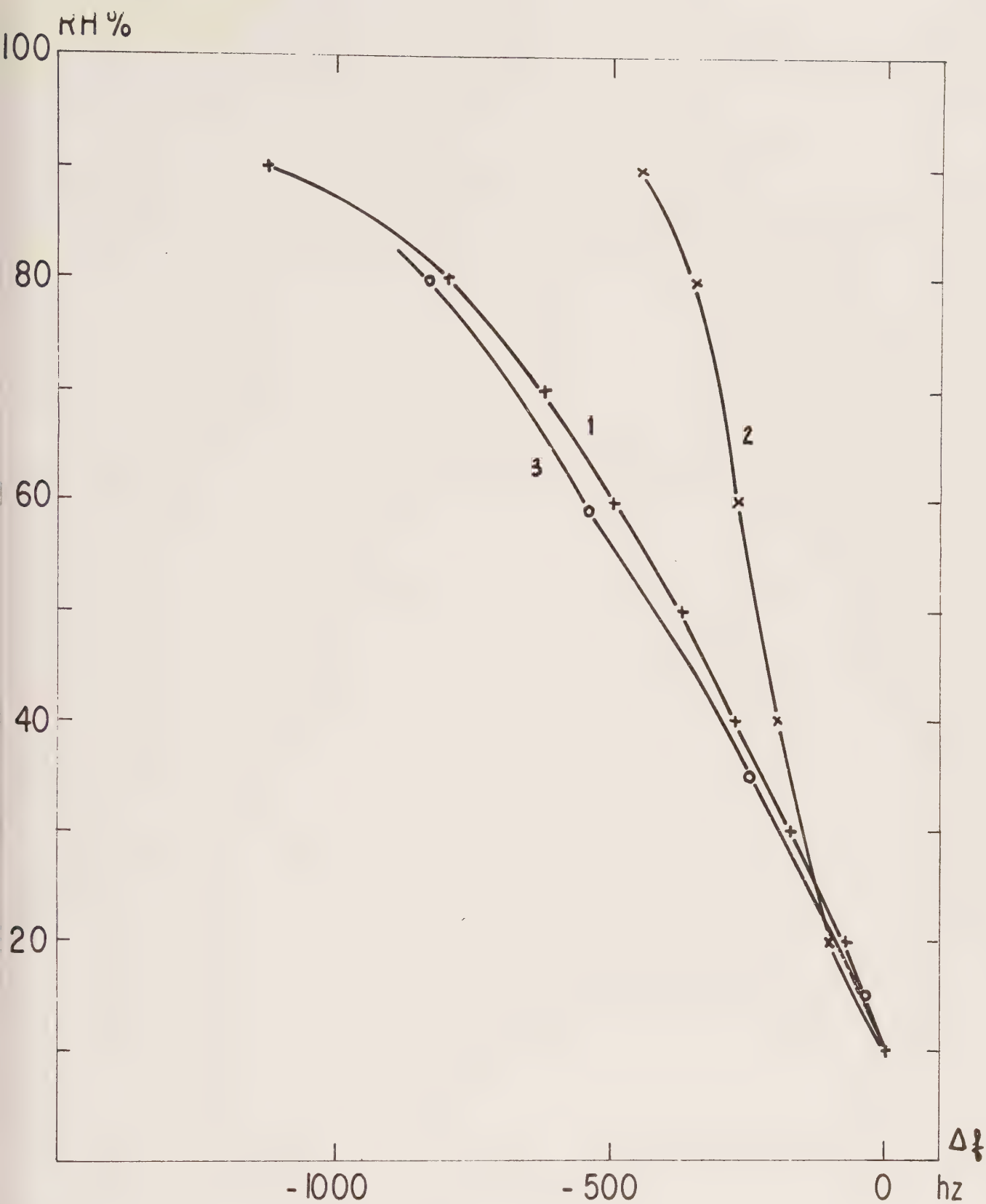


Fig. 32

Sensibilité d'un quartz à gel de silice
 1. quartz "frais"
 2. après 7 mois de vieillissement
 3. quartz vieilli passé en autoclave

ANNEXE

CALCUL DE L'ERREUR SUR LA MESURE DE TEMPERATURE APPORTEE PAR LE
TRANSFERT DE CHALEUR DANS LA MONTURE DES SONDES AU PLATINE

1. Température de saturation

Considérons le montage de la sonde de platine réalisé pour l'enceinte saturée (11). Le schéma thermique équivalent est donné sur la figure (33).

L'erreur est donnée par :

$$\Delta T = (T_a - T_1) \frac{R_{cl} + R_e}{R_{cl} + R_e + \frac{R_a R_f}{R_a + R_f}}$$

R_{cl} est négligeable car la vitesse de circulation est très faible.

Pour connaître R_e il faut calculer la transmission de chaleur à travers un cylindre de diamètre intérieur r_i , diamètre extérieur r_e , longueur l_e et conductivité k .

L'enveloppe de l'élément Tinsley est en inox,
 $l_e = 17$ mm, $r_i = 2,8$ mm, $r_e = 3$ mm. Le flux de chaleur radial transmis par conduction à travers un cylindre est $\phi = - 2\pi r l_e k \frac{dT}{dr}$

D'où :

$$T_s - T_1 = - \frac{\phi}{2\pi l_e k} \log \frac{r_e}{r_i}$$

la résistance thermique est donc

$$R_e = \log \left(\frac{r_e}{r_i} \right) \frac{1}{2\pi l_e k} \quad \dots/\dots$$

on trouve :

$$R_e = 36.10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C/watt}$$

R_a et R_f

La monture de la sonde est un cylindre creux en inox de 0,2 mm d'épaisseur dans lequel passent 4 fils d'arrivée de courant. Ce tube plonge dans l'alcool méthylique sur 10 cm et est donc à la température T_1 à mesurer. L'erreur est donc due essentiellement à la conduction de chaleur par les fils et par l'air contenu dans le tube de 2,8 mm de diamètre intérieur.

Le flux de chaleur transmis par un fil de section s et de longueur l est :

$$\phi = s \cdot k \frac{dT}{dl}$$

soit

$$\frac{T_a - T_s}{\phi} = \frac{l}{ks}$$

et

$$R_f = \frac{l}{4 k_f s}$$

et soit A la section interne du tube de longueur l

$$R_a = \frac{l}{k_a A}$$

$$R_{eq} = \frac{l}{4 k_f s + k_a A}$$

dans les cas qui nous intéressent $l = 13 \text{ cm}$, on trouve

$$R_{eq} = 1.10^3 \text{ } ^\circ\text{C/watt} \quad (R_f \approx 10 R_a)$$

.../...

L'erreur totale est :

$$\Delta T = (T_a - T_l) \frac{R_e}{R_e + R_{eq}}$$

$T_a - T_l$ est toujours $\leq 100^\circ\text{C}$ d'où :

$$\Delta T \leq 36.10^{-4}^\circ\text{C}$$

2. Température des capteurs.

Pour l'enceinte des capteurs le montage de la sonde est différent. Les fils de la sonde sont montés dans un cylindre qui sert au passage des autres fils (alimentation des capteurs). Ces fils aboutissent à une prise étanche. Le cylindre a un diamètre intérieur de 33 mm et une longueur de 10 cm. De plus la sonde est à 1 cm sous la paroi supérieure de l'enceinte. L'erreur est donc dans ce cas due uniquement à la conduction de la chaleur par les fils d'alimentation de la sonde. On trouve pour une longueur de fils de 11 cm ;

$$\Delta T = (T_a - T_l) \frac{R_e}{R_e + R_f} = 36.10^{-4}^\circ\text{C/watt}$$

pour $T_a - T_l = 100^\circ\text{C}$.

Pour ces deux calculs d'erreur on a supposé $T_a - T_l = 100^\circ\text{C}$ ce qui n'est presque jamais réalisé.

Pour	$T_a = 20^\circ\text{C}$	$T_l = 0^\circ\text{C}$	$T = 0,0007$
	" "	" = -20	= 0,0014
	" "	" = -40	= 0,0021
	" "	" = -60	= 0,0028
	" "	" = -80	= 0,0035

en comparant ces valeurs aux autres erreurs on verra s'il y a lieu de tenir compte de celles-ci.

.../...

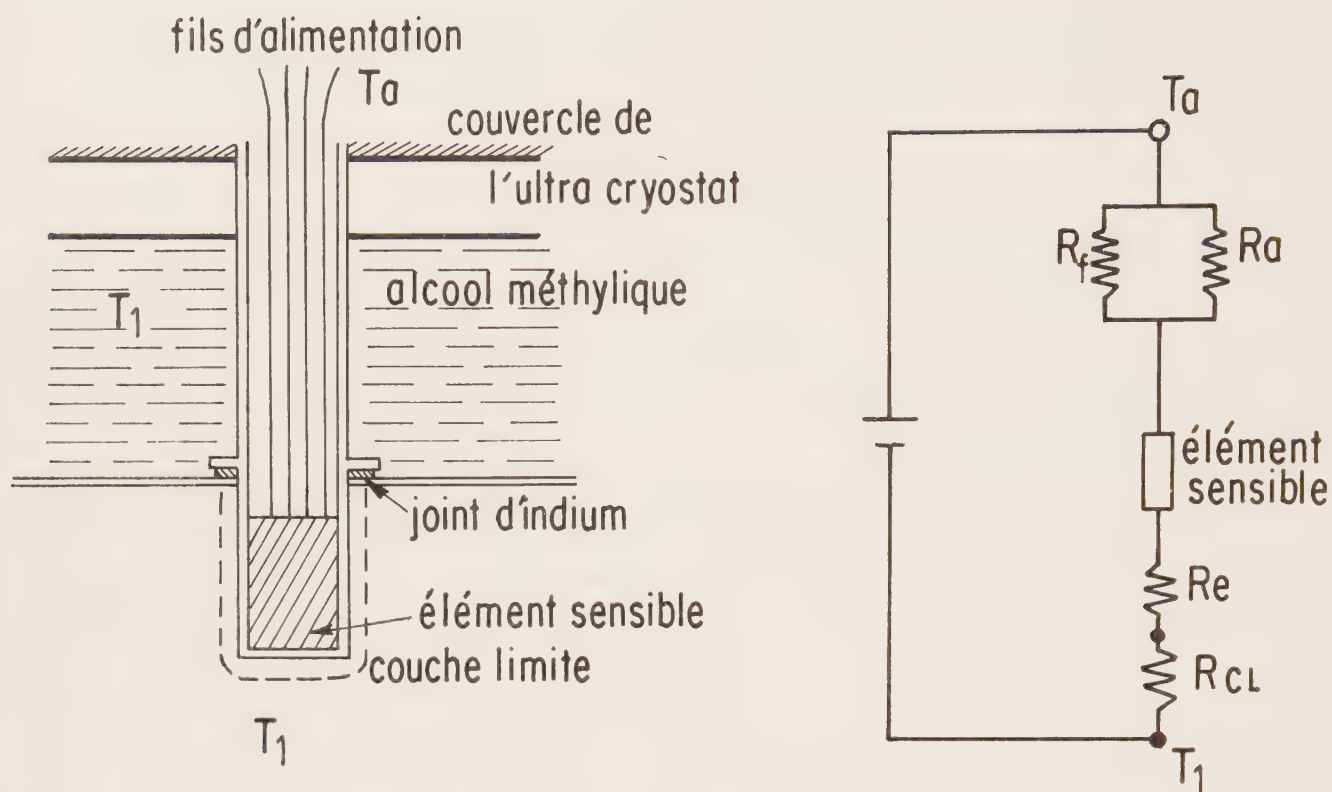


Figure (33)

MONTAGE DE LA SONDE DE PLATINE

- T_s est la température de la sonde c.a.d. température effectivement mesurée.
- T_a température ambiante du laboratoire
- T_1 température de saturation choisie
- R_a résistance thermique apportée par le tube qui sert de support à la sonde et de passage pour les fils
- R_e résistance due à l'enrobage de l'élément sensible
- R_f résistance thermique des 4 fils d'alimentation
- R_{cl} résistance thermique due à la couche limite

BIBLIOGRAPHIE

- (1) "Methods of measuring humidity and testing hygrometers"
A. WEXLER - W.G. BROMBACHER
N.B.S. Circular 512 Sept. 28, 1951
- (2) "Mesure de l'humidité de l'air"
L. PONTIER
Congrès de l'UNESCO, Ecologie - Montpellier 1962
- (3) "Recirculating apparatus for testing hygrometers"
A. WEXLER
J. of NBS Vol. 45 N°5 1950
- (4) "Smithsonian meteorological tables"
Smithsonian Institution Press - Washington 1968
- (5) "Calcul de la technique du vide"
DELAFOSSSE et MONGODIN
Le Vide N°92 - Mars-Avril 1961
- (6) "Mesure des taux de dégazage"
R.P. HENRY
Le Vide N° 144 - Nov-Dec 1969 Pages 316-351
- (7) "The use of electrolytic hygrometers for the determination of water and hydrogen"
J.A. WALKER P. CAMPION
Analyst 90 N° 1069 - Avril 1965 p. 199-209
- (8) "Traitement des surfaces à la bille de verre"
J. AMAIGNON - J.P. COUILLAUD
Le Vide N° 141 - Mai-Juin 1969 p.181-189

.../...

- (9) "Platinum resistance temperature sensors"
Bulletin 9612 - Rosemount Engineering company
- (10) "Temperature - its measurement and control in science
and industry"
REINHOLD Publish. 1962
- (11) Compte rendu du "Comité consultatif de thermométrie,
8ème Session" - Annexe 18
Bureau International des Poids et Mesures
- (12) Rapport interne du Laboratoire de Météorologie Dynamique
J. TARDIEU - 1969
- (13) "Etude d'un hygromètre atmosphérique basé sur l'absorption
de la raie Ly "
- J. TARDIEU
Rapport de D.E.A. Sept. 1968
- (14) "Physical adsorption of gases and vapors"
S. BRUNAUER
Volume I - Oxford University Press 1945
- (15) "The structure and some properties of anodic oxide layers on
aluminium"
- J.L. BOOKER - Thesis April 1958
Dept Chemistry - Sir John Cass College - London
- (16) "Vacuum microbalance techniques"
Volume 5 - Plenum Press N.Y. 1966

.../...

- (17) "Piezo electric sorption detector"

W.H. KING Jr.

Analytical Chemistry Vol. 36 - August 1964 p.1735-1739

- and "The piezo electric sorption hygrometer"

W.H. KING Jr.

Humidity and Moisture - Wexler Vol. 1 - 1965

REINHOLD Publish p. 578-583

- (18) "A single instrument for the measurement of fine scale structure of temperature and humidity, and hence also refractive index in the troposphere"

D.T. GJESSING - C. HOLM - T. LANES - A. TANGERUD

J; of Scientific Instruments 1968 Ser. 2 Vol.1 p.107-112

- (19) "Resonance frequency versus mass added to quartz crystal"

C.D. STOCKBRIDGE

Vacuum microbalance techniques (16) p. 193-205

- (20) "Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner schichten und zur mikrowägung"

G. SAUERBREY

Z. Phys. 155 - 1959 p. 206-222

- (21) "Direct gravimetric calibration of a quartz crystal microbalance"

MUELLER-WHITE

Rev. Sci. Inst. Vol. 39 N°3 March 1968 - P. 291-295

.../...

- (22) "Mass and thermal measurements with resonating crystalline quartz"
WARNER - STOCKBRIDGE
Vacuum Microbalance Tech. Vol. 2 Plenum Press N.Y. 1962
- (23) "Effect of hydrostatic pressure on rotated Y-cut quartz crystal resonators"
STOCKBRIDGE
Vac. Microbal. Tech. Vol. 5 1966 p. 179-191
- (24) "The adsorption of water vapor by some inorganic oxides"
R.C. ASHER - J.F. GOODMAN - S.J. GREG
Proceeding of British Ceramic Soc. 1965 - p.125-132
- (25) "The dynamic behavior of the carbon humidity element"
R.H. MARCHEGRABER - H.H. GROTE
Humidity and Moisture - Wexler Vol. 1 - 1965
Reinhold Publish. p. 331-345
- (26) "Effect of water vapor on the electrical properties of anodized aluminium"
ANSBACHER F. - JASON A.C.
Nature London 1953 p. 171-177 N° 4343
- (27) "Some electrical effects of the adsorption of water vapor by anodized aluminium"
A.C. JASON - J.L. WOOD
Proc. Phys. Soc. B-68 1105 - 1955
- (28) "Further electrical effects of the adsorption of water vapor by anodized aluminium"
C.J.L. BOOKER - J.L. WOOD
Proc. Phys. Soc. LXXVI - N°5 1960

- (29) "Aluminum oxide humidity element for radiosond weather use"

C.N. STOVER

Rev. of Sci. Inst. Vol. 34 N°6 June 1963

- (30) "A partial evaluation of an aluminum oxide humidity element"

D. CHLECK - F. BROUSAIDES

Humidity and Moisture - Wexler - Vol. 1 1965

Reinhold publish. p. 405-413

- (31) "Aluminium oxide hygrometer : laboratory performance and flight results"

D. CHLECK

J. of Appl. Meteor. Vol. 5 December 1966 p.878-886

et

"Comments on aluminium oxide hygrometer : laboratory performance and flight results"

J.F. MORRISSEY - F.J. BROUSAIDES

J. of Appl. Meteor. Vol. 6 Oct. 1967 p. 965-969

- (32) "Microsensor for measuring humidity"

J.R. LAI - G.M. HIDY

Rev. of Sci. Inst. Vol. 39 N°8 August 1968 p.1197-1203

- (33) "Optimum sizes and shapes of electrodes for quartz resonators"

R.D. MINDLIN

J. of Acoustical Soc. Amer. Vol.43 N°6 1968 p.1329-1331

.../...

"A novel algorithm for the design of the electrodes of single mode AT cut resonators"

J.H.SHERMAN Jr.

Paper presented at the 23rd Annual Frequency Control Symposium

- (34) "Structure and adsorption properties of coprecipitated Titanium and aluminium hydroxides in relation to their composition and hydrothermal treatment"

N.F. ERMOLENKO - G.G. KORUNNAYA

Vests. Akad. Navuk Belarus. SSR - ser. Khim

Navuk N° 4 1969 p. 16-21

- (35) "Studies of the surface of titanium dioxide"

Toru IWAKI - Masaji MIURA

J. Sci. Hiroshima Univer. Ser. AII Vol. 31 N°9

p. 209-215 Dec. 1967

BIBLIOGRAPHIE COMPLEMENTAIRE

OUVRAGES :

"Physical chemistry of surfaces" 2nd edition

A. ADAMSON

Interscience 1967

"The dynamical character of adsorption" 2nd edition

J.H. de BOER

Oxford Clarendon Press 1968

"The structure and properties of porous materials"

D.H. EVERETT - F.S. STONE

London Butterworths 1964

.../...

"Chemisorption" 2nd edition

D.O. HAYWARD

London Butterworth 1964

"Adsorption"

MANTELL

McGraw Hill Chem. ser. 1951

ARTICLES :

"Die Wasserdampf Sorption Isotherm in Fester Sorbentein"

GAL S.

Chimia-Suisse 1968 - 22 n° 11 p. 409-425

"Effects of dehydration and chemisorbed materials on the surface properties of amorphous silica"

W.K. LOWEN - E.C. BROGE

J. Phys. Chem. Vol. 65 1961 p.16-19

"The electrical conductivity of silicagel in the presence of adsorbed water"

J.H. ANDERSON - G.A. PARKS

J. of Phys. Chem. Vol. 72 n°10 Oct. 1968

"Interaction des groupes hydroxyles de la surface de la silice avec les molécules d'eau et les alcools"

V. DAVYDOV - A.V. KISELEV

Journal des Colloïdes - URSS - Tome 30 n°3 p.353-358 1968

"Surface hydration of silicas"

J.A. HOCKEY - B.A. PETHICA

Trans Faraday Soc. 57 1967 p. 2247-2262

.../...

"The electronic properties of aluminium oxide and the chemisorption of water, hydrogen and oxygen"

S.K. KHOOBIER - J.L. CARTER - P.J. LUCCHESI

J. of Phys. Chemistry Vol. 72 n°5 May 1968

"Fundamental studies of aging in quartz resonators"

A.W. WARNER - D.B. FRASER - C.D. STOCKBRIDGE

IEEE Trans. on sonics and ultrasonics Juin 1965 p. 52-59

"State of the art - quartz crystal units and oscillators"

E.A. GERBER - R.A. SYKES

proceedings of the IEEE Vol. 54 n°2 Feb. 1966 p.103-116

